

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 8 OCTOBRE 1956.

PRÉSIDENTE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

---

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

GÉOPHYSIQUE. — *Explication possible des anomalies de la pesanteur, sans recours à l'isostasie.* Note (\*) de M. **RENÉ PERRIN**.

L'hypothèse de mouvements dus à l'isostasie a pris presque force de loi : c'est dire qu'un chacun admet que les compartiments de l'écorce terrestre s'abaissent ou se soulèvent selon qu'ils sont l'objet d'une surcharge en surface ou au contraire d'une diminution de charge et ce de manière à ce que l'égalité des pressions soit finalement réalisée à une profondeur relativement faible de l'écorce terrestre.

A l'origine de cette hypothèse, selon les conceptions d'Airy en particulier, était la croyance en l'existence d'une couche de Sial solide flottant sur un Sima liquide, conception reprise par Wegener pour sa dérive des continents : les icebergs plongeant plus ou moins, selon leur hauteur. Ces deux auteurs n'ont eu aucun égard au fait qu'un bloc solide de Sial ne peut être en équilibre avec un Sima fondu, comme le prouve l'expérience journalière.

Quoique géophysique et sismologie tendent à montrer que l'écorce est solide et non visqueuse jusqu'à de très grandes profondeurs, épïcêtres profonds, la croyance en ces mouvements verticaux dus au rétablissement d'un équilibre isostatique demeure, même pour les parties très localisées de l'écorce, comme si chacun avait son indépendance totale sans que se produise aucun effet de voûte. Certains, il est vrai, pensent que de tels mouvements peuvent avoir lieu aussi bien dans le solide, que dans le liquide. Depuis, R. Daly a fait une autre hypothèse, celle des racines inverses. Le seul fait géologique réel apporté à l'appui de l'isostasie est la surrection ou plutôt le basculement du bouclier finno-scandinave attribué à la fonte des glaces. Les nombreux faits contraires sont expliqués par des résistances locales à l'établissement de l'équilibre ou des tensions. L'obser-

vation géologique a montré de son côté que la subsidence ne pouvait être justiciable d'une telle cause à elle seule et qu'il fallait bien admettre l'existence très répandue de mouvements épeirogéniques indépendants de l'isostasie.

En réalité le seul vrai support de l'isostasie est l'existence, non générale, mais cependant très dominante, d'anomalies négatives de la gravité sur les continents et surtout sur les chaînes de montagnes, toutes corrections de Bouguer faites, et positives sur les océans. Ce fait incite à conclure à une densité moindre de l'écorce sur les continents. Le fait n'est point contestable; toute la question est de savoir s'il n'est pas d'autre cause possible pour expliquer les anomalies qu'un déséquilibre isostatique entraînant des mouvements verticaux de blocs isolés de l'écorce, tendant au rétablissement de cet équilibre.

Dans le désir d'apporter des connaissances sur la constitution de la partie superficielle de l'écorce, des travaux très nombreux et méritoires ont été faits en vue de déterminer, dans certaines régions, le niveau de compensation supposé. C'est là pour le géophysicien le but de l'étude des corrections isostatiques, venant s'ajouter aux corrections d'altitude, de plateau et de relief.

Mais les anomalies évaluées en milligals ne sont généralement pas importantes. Dans un récent Mémoire, J. Goguel en particulier a plaidé la cause qu'il n'était pas possible, dans l'état actuel des choses, de faire, à la faveur des anomalies, le choix entre les différentes hypothèses : Pratt avec surface de compensation à la profondeur de 70 ou 100 km, Airy, 30 km, Venig-Meinez, Daly, les différences entre corrections étant, dans l'ensemble, inférieures aux anomalies que peuvent entraîner des accidents géologiques de faible profondeur.

Dans sa thèse fort documentée, Suzanne Coron a tenté une étude de l'application des corrections isostatiques, Pratt ou Airy diverses profondeurs, à la France, étude qui a en particulier le grand mérite d'entrer dans le détail; tout en indiquant que le Airy 30 km paraît le meilleur mode connu de compensation isostatique; elle a constaté de nombreux écarts systématiques et ajoute que les anomalies semblent indiquer « un certain retard à l'isostasie ».

En présence de tous ces faits, j'ai été amené à me poser la question : ne peut-on pas expliquer les anomalies constatées, non pas par le rétablissement d'un équilibre hydrostatique, mais par la tendance au rétablissement d'un équilibre physicochimique dans le solide ? J'ai exposé, puis défendu avec M. Roubault et un nombre croissant d'auteurs les conceptions que je résume brièvement : l'action de l'altération superficielle, et des classements par érosion et sédimentation sur la croûte initiale a détruit l'équilibre physicochimique initial entre les différentes couches



relativement superficielles. Le jour où se produit une montée en température, par enfouissement ou autre cause, des échanges d'ions se produisent avec la profondeur et il y a métamorphisme et granitisation, en une tendance au rétablissement de l'équilibre entre phases solides, par diffusion à longue distance. M'inspirant des données de H. Ramberg, j'ai tenté de donner une interprétation du moteur chimique correspondant.

Quelle que soit celle-ci, si l'on se réfère à l'observation géologique, on constate :

1° que le classement par érosion et sédimentation tend à concentrer le fer, élément lourd, en des points particuliers, et à diminuer donc parallèlement la densité des terrains superficiels, en dehors de ces amas localisés;

2° le métamorphisme, et plus encore la granitisation, ont pour conséquence, dans l'ensemble, une migration de la profondeur vers la périphérie de sodium, potassium, silicium et en contrepartie une migration inverse vers la profondeur d'aluminium, magnésium, fer, et donc, surtout du fait de la montée des alcalins et de la descente du fer, une augmentation de la densité en bas, une diminution en haut. Ainsi, sous l'effet conjugué de ces deux actions, les couches superficielles sédimentaires, ou métamorphiques ou granitisées, caractéristiques des continents et des chaînes de montagnes, deviennent moins denses, les parties plus profondes, situées en dessous d'elles, plus denses. Il est dès lors certain, de par le fait que l'attraction est inversement proportionnelle au carré de la distance, que cette sorte de différenciation, dans les terrains solides doit avoir comme conséquence une diminution d'ensemble de la pesanteur dans les régions intéressées.

Tout le problème est de savoir si une telle différenciation peut conduire à des anomalies du même ordre de grandeur que celles que l'on observe. Pour m'en rendre compte, je me suis livré à des calculs en imaginant une hypothèse, volontairement simplificatrice, qui ne correspond certainement pas à la réalité; ceci n'a aucune importance puisqu'il s'agit de vérifier simplement un ordre de grandeur. J'ai supposé que la différenciation dans le solide avait intéressé uniquement une demi-sphère de rayon  $r$  ayant pour centre le point où l'on mesure  $g$ .

Je suppose la densité homogène initiale de 2,9 (elle doit être *a priori* plus élevée que celle de la croûte externe actuelle pour laquelle on admet 2,67) et que la différenciation conduise à la formation de deux couches concentriques, l'une profonde de densité 3,2, l'autre superficielle de densité 2,6 à l'intérieur de la demi-sphère. Cette séparation en deux couches concentriques, ainsi que les densités sont arbitraires; les échanges chimiques ne se limitent certainement pas à la demi-sphère, mais, encore une fois, ceci n'a guère d'importance puisqu'il s'agit de vérifier un ordre de grandeur.

En supposant, tout d'abord, que les échanges n'entraînent aucune



variation de volume, un calcul élémentaire indique que la couche légère a un rayon de 0,8 r environ, et la couche dense une épaisseur de 0,2 r.

La diminution correspondante de  $g$ , du seul fait de cette répartition différente des corps est de 37,8 mgal si  $r = 10$  km, et de 75,6 mgal si  $r = 20$  km, toutes dimensions qui n'apparaissent pas excessives au regard de celles des batholites granitiques.

Si, en outre, on admet, comme j'en ai émis l'hypothèse, et, comme l'étude détaillée des contacts granitiques à laquelle nous procédons avec M. Roubault nous paraît le confirmer, que les phénomènes de métamorphisme et granitisation se traduisent par des augmentations de volume, il y a lieu de tenir compte d'un autre facteur. Cette augmentation, dans ma demi-sphère théorique, aurait pour conséquence la formation d'un relief sur la surface, et donc d'une diminution supplémentaire de la densité d'ensemble. Comme, d'autre part, dans le calcul des anomalies, on effectue la correction de plateau supprimant l'influence du relief au-dessus de la cote 0, il est légitime de tenir compte de cette diminution de densité. En admettant une variation de volume de 2 %, on aboutit à une diminution de  $g$  de 12,2 mgal pour  $r = 10$  km, et de 24,4 pour  $r = 20$  km.

Les anomalies calculées ainsi sont bien de l'ordre de grandeur de ce que l'on observe.

Ainsi sédimentation et métamorphisme et granitisation (ou migmatisation) entraînées par les diffusions d'ions à double sens, paraissent susceptibles d'être un facteur essentiel des anomalies observées de par la diminution de densité entraînée dans les zones des continents et chaînes de montagnes et les augmentations en profondeur. Une cause unique, la tendance au rétablissement de l'équilibre physico-chimique serait à la base de l'ensemble de ces phénomènes.

L'isostasie ne me paraît donc pas une hypothèse nécessaire comme cause de mouvements verticaux.

A la réalité, les phénomènes ont été certainement plus complexes : l'érosion et la sédimentation ainsi que l'orogénèse et le volcanisme, engendrent des déplacements latéraux de masses importantes de matières sur lesquelles l'érosion agit à nouveau et les anomalies observées ne peuvent être que la résultante de cet ensemble. Si l'étude des anomalies ne permet pas, à mon sens, de confirmer l'hypothèse isostatique et donc de déterminer des surfaces de compensation, elle garde toute sa valeur de renseignements sur la nature des terrains sous-jacents.

C'est ainsi que, quand S. Coron calcule que la pesanteur augmente rapidement en Bretagne, au droit d'amphibolites, et calcule que celles-ci doivent ainsi s'enfoncer jusqu'à 1 ou 3 km de profondeur, elle fournit une donnée précieuse pour la conception de la structure de la région et même pour les conceptions géologiques en général. Je crois, pour ma part, que

les conclusions des mesures gravimétriques auront d'autant plus d'intérêt qu'on les dissociera d'une interprétation classique par réajustements hydrostatiques qui me paraît insuffisamment appuyée par les faits et qui risque, à la faveur d'idées *a priori*, de masquer les enseignements précieux que donne par ailleurs la gravimétrie.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> octobre 1956.

ENDOCRINOLOGIE. — *Substances antihistaminiques et fonction du corps jaune de l'ovaire.* Note de MM. **ROBERT COURRIER** et **LOUIS CHÉDID**.

Les antihistaminiques utilisés ne se sont pas opposés à l'action de la progestérone sur l'utérus. Ils sont capables de diminuer fortement l'activité du corps jaune ovarien.

On sait que l'utérus de la Lapine offre un matériel de choix pour l'étude de la phase lutéinique, car l'hormone du corps jaune y détermine à la fois une dentelle endométrale qui se développe spontanément et un déciduome qui apparaît en une région expérimentalement lésée.

Au cours d'études sur l'antagonisme hormonal ovarien, R. Courrier et R. Kehl <sup>(1)</sup> avaient constaté, en 1931, que si la folliculine œstrogène, administrée à une lapine en phase lutéinique, s'oppose pour certaines doses à la dentelle progestative, elle provoque par contre en même temps la formation de gaines déciduales le long des vaisseaux intra-utérins. Cherchant l'explication de ce fait en apparence paradoxal, les auteurs avaient injecté de l'hyohimbine au lieu de folliculine; mais le vasodilatateur n'avait pas déterminé, dans cette expérience, le développement des gaines déciduales périvasculaires.

C'est surtout sur l'histamine que les recherches récentes ont attiré l'attention. Cette substance intervient peut-être à différentes étapes de la fonction génitale de la femelle. On connaît son action ocytotique depuis H. Dale. On sait que le placenta à terme en contient de fortes quantités. On a découvert la richesse en histaminase du sang de la femme enceinte et admis que cet enzyme se forme dans le tissu décidual. On a discuté la notion d'un équilibre histamine-histaminase pendant la grossesse et envisagé ses fluctuations au cours des toxémies gravidiques et de l'accouchement <sup>(2)</sup>.

L'école de C. Champy considère l'histamine comme un médiateur chimique dans certaines actions hormonales des glandes génitales. Le laboratoire de R. Kehl a insisté à plusieurs reprises, depuis 1948, sur le rôle de l'histamine et l'action des antihistaminiques en endocrinologie sexuelle.

En 1952, M. C. Shelesnyak et Y. Chambon ont montré, indépendamment



l'un de l'autre, l'importance de l'histamine dans la réaction déciduale. M. C. Shelesnyak <sup>(3)</sup> opère sur la Ratte, rendue pseudo-gestante par stimulation électrique du col utérin; l'histamine instillée dans l'utérus y détermine des déciduomes géants. Mais, si l'on ajoute à l'histamine un antagoniste de celle-ci : le « bénadryl » (diphénhydramine), la réaction déciduale est rendue impossible. L'antihistaminique s'oppose aussi au déciduome traumatique; il pourrait nuire à la gestation chez la Souris.

Y. Chambon <sup>(4)</sup> obtient des résultats chez la Lapine munie de ses ovaires et mise en pseudo-gestation, ou chez la Lapine castrée en phase lutéinique artificielle. L'histamine, déposée dans un cul-de-sac utérin, provoque une réaction déciduale très intense; l'acétylcholine, l'yohimbine sont également efficaces, mais à dose plus forte. Les antihistaminiques, en particulier le « phénergan » (prométhazine), administrés par voie hypodermique, s'opposent au déciduome traumatique.

Il est donc établi que les antihistaminiques neutralisent la réaction déciduale de l'utérus, et que l'histamine provoque cette réaction chez la Lapine et chez la Ratte placées en phase lutéinique.

Pour étudier le mécanisme de cette action, nous avons réalisé différentes expériences chez la Lapine.

I. Dix lapines sont mises au mâle. Vingt-quatre heures après, l'ovulation est vérifiée et la castration effectuée. Cinq femelles reçoivent 0,5 mg de progestérone par jour. Les cinq autres sont soumises au même traitement, mais on leur injecte en plus 200 mg de « phénergan » par jour en deux injections sous-cutanées. Tous les animaux sont examinés le 7<sup>e</sup> jour. Une dentelle utérine progestative s'est développée également chez toutes les femelles. Ainsi le « phénergan », donné à cette dose par voie hypodermique, ne s'est pas opposé à l'action de la progestérone sur l'utérus.

II. Des lapines sont mises au mâle. Vingt-quatre heures après, l'ovulation est vérifiée, et on ligature les oviductes pour obtenir une pseudo-gestation avec corps jaunes ovariens. Au 6<sup>e</sup> jour, on traumatise une corne utérine et l'on constate, au 11<sup>e</sup> jour, l'existence d'une dentelle endométrale sur toute la muqueuse et la formation d'un déciduome au point lésé.

On recommence l'expérience, mais on injecte du « phénergan » par voie sous-cutanée dès le début et en quantité variable. Les animaux sont examinés le 11<sup>e</sup> jour. Les résultats sont les suivants (tableau I) :

L'administration du « phénergan » a permis d'obtenir, selon les quantités, soit une dissociation entre la dentelle qui reste normale et le déciduome qui est petit ou absent, soit la suppression totale des deux phénomènes utérins de la phase lutéinique. Dans ce dernier cas, l'examen des ovaires révèle que les corps jaunes semblent atteints; l'expérience I a démontré que 200 mg de « phénergan » ne s'opposent pas à l'action de la progestérone sur la dentelle de la lapine castrée.

TABLEAU I.

« Phénergan » par jour (voie sous-cutanée)		Dentelle utérine.	Déciduome.
N° des lapines.	(mg.).		
695.....	0	Normale	Normal
756 <i>a</i> .....	0	»	»
756 <i>b</i> .....	0	»	»
688.....	25	»	Faible
685.....	50	»	»
686.....	50	»	»
693.....	100	»	Absent
753.....	200	Absente	»
754.....	200	»	»

III. Des lapines sont mises au mâle. Vingt-quatre heures après, l'ovulation est vérifiée, et on ligature les oviductes pour réaliser une pseudogestation avec corps jaunes ovariens. Un premier groupe d'animaux sert de témoin; un deuxième groupe reçoit 200 mg de « phénergan » chaque jour en deux injections pendant toute la durée de l'expérience; un troisième groupe reçoit la même quantité de « phénergan », mais on lui administre en supplément 50 U. I. de gonadotrophine chorale par jour. Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau II.

TABLEAU II.

« Phénergan »					
N° des lapines.	par jour (voie sous-cutanée)		Durée de l'expérience.	Dentelle utérine.	Corps jaunes.
	(mg.).	Gonadotrophine par jour.			
684.....	0	0	7 jours	Normale	Normaux
680.....	200	0	»	Atteinte	Atteints
681.....	»	0	»	»	»
682.....	»	0	»	Absente	Très atteints
683.....	»	0	»	»	»
671.....	0	0	11 jours	Normale	Normaux
672.....	0	0	»	»	»
675.....	0	0	»	»	»
673.....	200	0	»	Absente	Très atteints
674.....	»	0	»	Atteinte	Atteints
676.....	»	0	»	Normale	Normaux
699.....	»	0	»	Absente	Très atteints
753.....	»	0	»	»	»
754.....	»	0	»	»	»
677.....	»	50 U. I.	»	Peu atteinte	Normaux
678.....	»	»	»	Normale	»
679.....	»	»	»	»	»

Nous avons constaté que 200 mg de « phénergan », donnés quotidien-



nement par voie hypodermique, ne s'opposent pas à l'action de la progestérone sur la dentelle utérine chez la Lapine castrée. A l'exception d'un seul cas, la même dose d'antihistaminique, administrée à la femelle pseudogestante, provoque une atteinte de ses corps jaunes et la disparition de la dentelle endométrale. L'hormone gonadotrope vient sauver les corps jaunes et, par suite, la dentelle. Le « phénergan » ne neutralise pas l'hormone lutéinique; il attaque soit le corps jaune, soit le complexe hypothalamo-hypophysaire <sup>(5)</sup>.

Nous avons réalisé aussi des expériences par voie locale en instillant des antihistaminiques dans la lumière utérine. On se heurte parfois à un grave inconvénient : à certaines doses, quelques substances peuvent exercer une action caustique directe sur la muqueuse utérine.

IV. Vingt-quatre heures après l'accouplement, des lapines sont mises en pseudo-gestation par section tubaire. Au 6<sup>e</sup> jour, on aménage, sur chacune des cornes utérines, un petit cul-de-sac entre deux ligatures et l'on y introduit une solution de « bédryl »; la muqueuse utérine est traumatisée sur un seul cul-de-sac. On examine les segments utérins le 11<sup>e</sup> jour. A la dose de 70 mg, le « bédryl » s'est révélé caustique et a érodé la muqueuse. Pour des doses comprises entre 8 et 50 mg, la dentelle utérine est normale, mais le déciduome traumatique ne s'est pas développé.

Dans d'autres expériences, nous avons opéré sur des lapines castrées. Après un traitement préalable à l'œstradiol, nous avons déposé une solution d'antihistaminique dans un cul-de-sac utérin et nous avons administré, par voie sous-cutanée, 0,5 mg de progestérone chaque jour pendant cinq jours. L'« antergan » (N-diméthylaminoéthyl-N-benzylamine), le « néo-antergan » (N-p-méthoxybenzyl-N-diméthylaminoéthyl- $\alpha$ -aminopyridine), la « théphorine » (2-méthyl 9-phényltétrahydropyridindène), le « thénylène », le « bédryl », se sont montrés incapables de s'opposer localement à la dentelle endométrale. Le « phénergan » a été écarté dans ce cas, car il est très caustique.

*En conclusion*, nous confirmons l'action neutralisante de certains antihistaminiques sur la réaction déciduale de la Lapine; il est possible que l'histamine intervienne normalement dans cette réaction. Nous démontrons que les antihistaminiques ne s'opposent pas directement à l'hormone du corps jaune, car ils n'empêchent pas le développement de la dentelle utérine chez la Lapine castrée qui reçoit de la progestérone. Un antihistaminique peut cependant atteindre cette dentelle progestative, mais il le fait en amoindrissant la fonction du corps jaune ovarien.

(<sup>1</sup>) *C. R. Assoc. des Anatomistes*, 26<sup>e</sup> réunion, Varsovie, 1931, p. 144.

(<sup>2</sup>) Pour la bibliographie, cf. VAN DEN DRIESSCHE, *Gynéc. et Obst.*, 3, 1953, p. 356; ROBERTS et ROBSON, *J. Physiol.*, 119, 1953, p. 286.



(<sup>3</sup>) M. C. SHELESNYAK, *Bull. Res. Council of Israël*, 2, 1952, p. 74 et *Amer. J. physiology*, 170, 1952, p. 522; M. C. SHELESNYAK et A. M. DAVIES, *Proc. Soc. exp. Biol. and Med.*, 89, 1955, p. 629.

(<sup>4</sup>) Y. CHAMBON et M. LEFREIN, *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 821 et 147, 1953, p. 1950; Y. CHAMBON, *Exposé des Titres et Travaux*, Tours, 1952, Imp. Arrault.

(<sup>5</sup>) R. Kehl et C. Molina (*Ann. End.*, 10, 1949, p. 383) ont affirmé que le « néo-antégon » perturbe l'ovulation ovarienne consécutive à un traitement par les gonadostimulines; il agit par voie locale et non par relais hypophysaire (C. MOLINA et A. TRIGANO, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 419).

M. ALBERT CAQUOT s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de faire hommage à notre Académie de la troisième édition de mon *Traité de Mécanique des sols*, écrit en collaboration avec M. JEAN KERISEL.

Dans cette édition nous avons développé particulièrement les données physiques complexes des équilibres où les deux tenseurs de la phase liquide et de la phase solide interfèrent constamment.

M. CORNEILLE HEYMANS adresse en hommage à l'Académie quelques tirages à part de ses travaux de pharmacologie.

## CORRESPONDANCE.

MM. JACQUES BOURCART et ANDRÉ GOUGENHEIM prient l'Académie de bien vouloir les compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Géographie et Navigation, par la mort de M. Jean Tilho.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° HANS CARTENSEN. *Countercurrent Distribution Studies of Steroidal Substances in Dog Aortic and Adrenal Vein Blood. — Countercurrent Distribution Studies of Adrenocortical Steroids and Steroidal Substances in the Aortic and Adrenal Vein Blood of Anaesthetized Dogs* (Thèse, Uppsala).

2° Union internationale de chimie pure et appliquée. XV<sup>e</sup> Congrès (Chimie analytique). *Résumé des communications*.

3° Frédéric Riesz, 1880-1956, in *Acta mathematica Academiæ scientiarum hungaricæ*.

4° B. I. STEPANOV. *Liouminestsentsia slojnik molekul*. Tome I.

5° Académie des sciences de l'Estonie. *Troudy Instituta geologii*. Tome I.

6° Académie de la République populaire Roumaine. *Revue de Biologie*. Tome I, n° 1. — *Revue de Mathématiques pures et appliquées*, Tome I, n° 1. — *Revue de Mécanique appliquée*. Tome I, n° 1. — *Revue des Sciences médicales*. Tome I, n° 1.

7° Id. Institutul de Neurologie I. P. Pavlov. *Studii si cercetari de Neurologie*. Tome I, n° 1.

8° D. BARBILIAN. *Teoria aritmetica a idealelor (In inele necomutative)*.

9° C. T. IONESCU TULCEA. *Spatii Hilbert*.

10° TRAIAN LALESCU. *Introducere la teoria ecuatiilor integrale*.

11° G. MARINESCU. *Spatii vectoriale normate*.

12° O. ONICESCU, G. MIHOC, C. T. IONESCU TULCEA. *Calculul probabilităților și aplicații*.

13° SERGIU VASILACHE. *Elemente de teoria multimilor si a structurilor algebrice*.

14° Institutul i Shkencave (Tirane). *Druret dhe Shkurret e Shqiperise*, par ILIA MITRUSHI.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Équations de Mathieu et équations intégrales de Volterra*. Note de M. MAURICE PARODI, présentée par M. Henri Villat.

1. Soit l'équation de Mathieu

$$(1) \quad y'' + (\eta + \gamma \cos t) y = g(t).$$

Posant, au sens de Laplace  $y(t) \supset \varphi(s)$ ,  $g(t) \supset \theta(s)$ , l'équation (1) admet la transformée

$$\varphi(s) [s^2 + \eta] + \frac{\gamma}{2} [\varphi(s+i) + \varphi(s-i)] = sy(0) + y'(0) + \theta(s),$$

ou encore

$$(2) \quad \varphi(s) + \frac{\gamma}{\sqrt{\eta}} \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\eta}}{s^2 + \eta} [\varphi(s+i) + \varphi(s-i)] = \frac{sy(0) + y'(0) + \theta(s)}{s^2 + \eta}.$$

Écrite sous cette forme, il apparaît que la transformée envisagée est l'image de l'équation de Volterra de seconde espèce

$$(3) \quad y(t) + \frac{\gamma}{\sqrt{\eta}} \int_0^t \sin \sqrt{\eta}(t-\tau) \cos \tau y(\tau) d\tau = y(0) \cos \sqrt{\eta} t + \frac{y'(0)}{\sqrt{\eta}} \sin \sqrt{\eta} t + \frac{1}{\sqrt{\eta}} \int_0^t \sin \sqrt{\eta}(t-\tau) g(\tau) d\tau.$$

Montrons que toute solution de (3) est solution de (1); nous avons

$$y(t) = -\frac{\gamma}{\sqrt{\eta}} \int_0^t \sin \sqrt{\eta}(t-\tau) \cos \tau y(\tau) d\tau + y(0) \cos \sqrt{\eta} t + \frac{y'(0)}{\sqrt{\eta}} \sin \sqrt{\eta} t + \frac{1}{\sqrt{\eta}} \int_0^t \sin \sqrt{\eta}(t-\tau) g(\tau) d\tau,$$

$$y''(t) = -\gamma \cos t y(t) + \gamma \sqrt{\eta} \int_0^t \sin \sqrt{\eta}(t-\tau) \cos \tau y(\tau) d\tau - \eta y(0) \cos \sqrt{\eta} t - \sqrt{\eta} y'(0) \sin \sqrt{\eta} t + g(t) - \sqrt{\eta} \int_0^t \sin \sqrt{\eta}(t-\tau) g(\tau) d\tau.$$



En portant dans (1) les expressions précédentes de  $y(t)$  et  $y''(t)$ , il vient, après réductions,

$$-\gamma \cos t \left[ y(t) + \frac{\gamma}{\sqrt{\eta}} \int_0^t \sin \sqrt{\eta}(t-\tau) \cos \tau y(\tau) d\tau - y(0) \cos \sqrt{\eta} t - \frac{y'(0)}{\sqrt{\eta}} \sin \sqrt{\eta} t - \frac{1}{\sqrt{\eta}} \int_0^t \sin \sqrt{\eta}(t-\tau) g(\tau) d\tau \right] = 0.$$

Or, la parenthèse est nulle; ainsi toute solution de l'équation de Volterra (3) est solution de l'équation de Mathieu (1).

Nous avons donc une méthode permettant de trouver des solutions de l'équation de Mathieu, l'équation de Volterra pouvant être résolue par le procédé classique d'itération.

Notons qu'une méthode analogue peut être utilisée pour étudier l'équation de Hill

$$(4) \quad y'' + [\eta + \gamma F(t)]y = 0$$

dans laquelle  $F(t)$  est une fonction périodique de période  $2\pi$ , développable en série de Fourier.

2. Considérons maintenant l'équation aux dérivées partielles

$$(5) \quad \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + (\eta + \gamma \cos x) \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = 0.$$

Par des procédés analogues aux précédents, on peut établir que toute solution de (5) est solution de l'équation intégrale

$$(6) \quad y(t, x) - (\eta + \gamma \cos x) \int_0^t (t-\tau) \frac{\partial^2 y(\tau, x)}{\partial x^2} d\tau - y(0, x) - t \left( \frac{\partial y}{\partial t} \right)_{t=0} = 0$$

et que, réciproquement, toute solution de (6) est solution de (5).

Dans un autre recueil, nous développerons les résultats obtenus.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur certains procédés de sommation simples relatifs à des séries de polynômes orthogonaux et à des séries de Neumann.* Note (\*) de M. **ROBERT CAMPBELL**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans une précédente Note <sup>(1)</sup>, j'ai montré que, dans le développement d'une fonction  $f(x)$  en série de polynômes de Hermite et de Laguerre, le calcul effectif d'une moyenne  $(C, k)$  se réduisait à l'application, itérée  $k$  fois sur la somme ordinaire partielle  $S_n$ , d'un opérateur différentiel  $\mathfrak{D}$ , facile à former à partir des coefficients de la relation de récurrence de ces polynômes. On peut chercher à appliquer un opérateur analogue au cas où les polynômes figurant dans les séries sont d'autres polynômes orthogonaux. Dans une étude antérieure <sup>(2)</sup>, j'avais déjà montré que la moyenne  $(C, 1)$  était avantageuse

sement remplacée, pour les polynômes ultrasphériques par exemple, par une moyenne de la forme  $(\sigma_n^1)^* = \left( \sum_1^n \alpha_r S_r \right) / \left( \sum_1^n \alpha_r \right)$  (les  $\alpha_r$  étant des coefficients du premier degré en  $r$ ).

Je considère donc la classe  $(\mathcal{C})^*$  des polynômes envisagée dans cette étude<sup>(3)</sup>, (elle contient les usuels, moins les polynômes de Jacobi d'indice inégaux).

La moyenne  $(\sigma_n^1)$  s'écrit

$$(\sigma_n^1)^* = \frac{1}{\sum_0^n \alpha_r} \int_a^b \frac{\Sigma_n^1(x, t)}{x-t} f(t) dt.$$

Je définis ici  $(\mathfrak{E})^*$  comme l'opérateur tel que  $(\Sigma_n^1)^* = (\mathfrak{E})^*(\Sigma_n^0)$ . On a ainsi<sup>(4)</sup>

$$(\mathfrak{E})^* = \frac{1}{2} \left[ \alpha_n + \frac{U(x) - U(t)}{x-t} - \frac{V(x) + V(t)}{(x-t)^2} \right] + \frac{V(x) \frac{\partial}{\partial x} - V(t) \frac{\partial}{\partial t}}{x-t}.$$

U et V sont indépendants de  $n$  par définition de  $(\mathcal{C})^*$ , et sont connus en même temps que les polynômes.

Par itération de  $(\mathfrak{E})^*$ , on obtient les moyennes  $S_n^k(f)/A_n^k$  définies ainsi :

$$\begin{aligned} S_n^0 &= S_n, & S_n^1 &= \sum_1^n \alpha_r S_r^0, & \dots, & & S_n^k &= \sum_1^n \alpha_r S_r^{k-1}, \\ A_n^0 &= 1, & A_n^1 &= \sum_1^n \alpha_r A_r^0, & \dots, & & A_n^k &= \sum_1^n \alpha_r A_r^{k-1}. \end{aligned}$$

Les moyennes calculées effectivement ici ne sont pas exactement les moyennes  $(C, k)$  (sauf si les  $\alpha_r$  sont des constantes), mais elles rendent les mêmes services. L'itérée d'ordre  $k$  s'écrit

$$(\sigma_n^k)^* = \frac{1}{A_n^k} \int_a^b \frac{(\Sigma_n^k)^*(x, t)}{x-t} f(t) dt$$

APPLICATION. — 1° *Cas des polynômes ultrasphériques*  $C_n^\nu(x)$ . — Dans ce cas

$$U(x) = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) x, \quad V(x) = 1 - x^2, \quad \alpha_n = n + \nu - \frac{1}{2}.$$

Le calcul de  $S_n = S_n^0$  fournit la valeur

$$S_n^0(f) = \int_{-1}^{+1} \frac{1}{2} \left[ \frac{n(n+2\nu-1)}{(n+\nu)(n+\nu-1)} \right]^2 \frac{C_n^\nu(x) C_{n+1}^\nu(t) - C_n^\nu(t) C_{n+1}^\nu(x)}{x-t} (1-t^2)^{\nu-\frac{1}{2}} f(t) dt.$$

On en déduit  $(\sigma_n^k)^*$  et l'on peut, comme pour les  $\sigma_n^k$  des polynômes de Hermite,



chercher la forme asymptotique du noyau. Celle du noyau de  $S_n(x)$  est connue (\*). Quand on pose  $x = \cos \theta$ ,  $t = \cos \varphi$  et avec les précautions déjà signalées dans le cas de  $\sigma_n^k$ , le noyau s'écrit encore  $\sin \nu / \nu$  [où  $\nu = (2n+1)\varphi - \theta/2$ ],

En vertu d'un calcul similaire, le noyau pour  $(\sigma_n^k)^*$  est alors le même que celui trouvé pour les polynômes de Hermite, c'est-à-dire, l'intervalle d'intégration étant encore  $(-\infty, +\infty)$  :

$$\pi^{-\frac{1}{2}} k! \left(\frac{\nu}{2}\right)^{-(k+\frac{1}{2})} J_{k+\frac{1}{2}}(\nu).$$

2. *Série de Neumann.* — Dans l'étude alléguée (6) une méthode analogue avait été appliquée au calcul de  $(\sigma_n^1)^*$  dans un développement de  $f(x)$  en série de Neumann. La somme partielle  $S_n$  s'écrit ici :

$$S_n(x) = f(x) - \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta_n^0(x, t) \frac{xt}{x-t} f(t) \frac{dt}{|t|}$$

où  $\Delta_n^0$  désigne

$$\begin{vmatrix} J_{n+1}(x) & J_n(x) \\ J_{n+1}(t) & J_n(t) \end{vmatrix}.$$

Le calcul précédent se reproduit point par point si l'on choisit  $z_r = (1/2)[r + (1/2)]$ ; il fournit ainsi les moyennes  $(\sigma_n^k)^* = S_n^k / A_n^k$ . Comme le premier terme  $f(x)$  ne dépend pas de  $n$ , on a

$$(\sigma_n^1)^* = f(x) - \frac{1}{2A_n^k} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta_n^k(x, t) \frac{xt}{x-t} f(t) \frac{dt}{|t|}$$

le calcul de  $(\sigma_n^1)^*$  fournit l'expression de  $(\mathfrak{T})^*$ ; et l'on a  $\Delta_n^k = (\mathfrak{T}^*)^k \Delta_n^0$ .

$$(\mathfrak{T})^* = \frac{1}{2} \left[ n + \frac{1}{2} + \frac{1-(x+t)}{x-t} \right] \times \quad + \frac{xt}{2(x-t)} \left( \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial t} \right).$$

La question du calcul asymptotique du noyau ne se présente pas ici puisque le terme variable représente, en valeur absolue, la différence  $S_n(x) - f(x)$ . C'est cette approximation que fournit précisément le calcul précédent, et sa valeur effectuée permet de se rendre compte de la variation, quand  $k$  augmente, de la qualité du procédé de sommation.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> octobre 1955.

(1) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 882.

(2) *Annales E. N. S.*, 71, 1954, p. 389-419.

(3) *Loc cit.*, III, p. 403.

(4) *Loc cit.*, p. 404, formule (1).

(5) Cf. SZEGÖ, *Orthogonal Polynomials*. (*Colloquium Publications*, 23, p. 247.)

(6) *Loc. cit.*, chap. V, p. 413.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur les systèmes triples orthogonaux.*

Note (\*) de M. **RAOUL-FRANÇOIS GLODEX**, transmise par M. Georges Bouligand.

On sait qu'on peut définir des systèmes triples orthogonaux par couplage d'équations aux dérivées partielles du premier ordre de la forme

$$(1) \quad \begin{cases} \phi \equiv pq + Ap + Bq = 0, \\ \psi \equiv p^2 - q^2 + 2(Gp + Hq) = 0. \end{cases}$$

Par une méthode, dont M. Bouligand a donné le principe dans les Comptes rendus <sup>(1)</sup>, on adjoint à ce système des conditions, qui rattachant le problème à d'autres théories, le rendent plus abordable.

La condition entre les coefficients des  $p, q$

$$(2) \quad 2(BG - AH) + 1 = 0$$

exprime que trois des vecteurs  $(p, q, -1)$  qu'on tire du système (1) forment un trièdre trirectangle.

D'autre part, la méthode de Lagrange et Charpit donne l'équation suivante

$$(3) \quad \begin{aligned} \Gamma \equiv & (A + q)[(G_x + pG_z)p + (H_x + pH_z)q] \\ & + (B + p)[(G_y + qG_z)p + (H_y + qH_z)q] \\ & - (G + p)[(A_x + pA_z)p + (B_x + pB_z)q] \\ & - (H - q)[(A_y + qA_z)p + (B_y + qB_z)q] = 0 \end{aligned}$$

qui doit être compatible avec le système (1).

Mettons la condition  $\Gamma$  sous la forme

$$(3') \quad \begin{aligned} (G_y - A_x - AG_z + GA_z)p^2 + [G_x + H_y - B_x + A_y - (AH_z + BG_z) + (GB_z + HA_z)]pq \\ + (H_x + B_y - BH_z + HB_z)q^2 + (AG_x + BG_y - GA_x - HA_y)p \\ + (AH_x + BH_y - GB_x - HB_y)q = 0. \end{aligned}$$

Si nous considérons  $p$  et  $q$  comme des coordonnées cartésiennes rectangulaires, une hyperbole quelconque du faisceau contenant  $\phi = 0$  et  $\psi = 0$  a pour équation

$$(4) \quad \mu p^2 + \lambda pq - \mu q^2 + (A\lambda + 2G\mu)p + (B\lambda + 2H\mu)q = 0.$$

Désignons les coefficients des  $p, q$  du premier membre de (3') par  $\chi$  affecté d'un indice. L'identification des deux équations (3') et (4) nous donne le système

$$\frac{\chi_{p^2}}{\mu} = \frac{\chi_{pq}}{\lambda} = \frac{\chi_{q^2}}{-\mu} = \frac{\chi_p}{A\lambda + 2G\mu} = \frac{\chi_q}{B\lambda + 2H\mu}.$$

L'élimination de  $\lambda$  et  $\mu$  nous donne les relations suivantes entre les coefficients  $A, B, G$  et  $H$  et leurs dérivées partielles par rapport à  $x, y, z$ .

$$\begin{aligned} \chi_{pz} + \chi_{qz} &= 0 \\ (BG - AH)(\chi_{p^2} - \chi_{q^2}) &= B\chi_p - A\chi_q \\ (AH - BG)\chi_{pq} &= H\chi_p - G\chi_q. \end{aligned}$$



Ces équations s'écrivent après simplification

$$(5) \quad (A - H)_x - (B + G)_y + \left| \frac{AA_z}{GG_z} \right| + \left| \frac{BB_z}{HH_z} \right| = 0.$$

$$(6) \quad (BG - AH) \left[ G_y - H_x - \left| \frac{AA_z}{GG_z} \right| + \left| \frac{BB_z}{HH_z} \right| \right] = A \frac{\partial}{\partial x} (BG - AH) + B \frac{\partial}{\partial y} (BG - AH).$$

$$(7) \quad (BG - AH) \left[ B_x - A_y + \left| \frac{AA_z}{HH_z} \right| + \left| \frac{BB_z}{GG_z} \right| \right] = G \frac{\partial}{\partial x} (BG - AH) + H \frac{\partial}{\partial y} (BG - AH).$$

La condition (2) nous donne

$$\frac{\partial}{\partial x} (BG - AH) = \frac{\partial}{\partial y} (BG - AH) = 0.$$

Les équations (5), (6), (7) se réduisent à

$$(5') = (5) \quad (A - H)_x - (B + G)_y + \left| \frac{AA_z}{GG_z} \right| + \left| \frac{BB_z}{HH_z} \right| = 0;$$

$$(6') \quad G_y - H_x - \left| \frac{AA_z}{GG_z} \right| + \left| \frac{BB_z}{HH_z} \right| = 0;$$

$$(7') \quad B_x - A_y + \left| \frac{AA_z}{HH_z} \right| + \left| \frac{BB_z}{GG_z} \right| = 0.$$

Nous obtenons un nouveau système plus simple en retranchant, puis en ajoutant membre à membre les équations (5') et (6') sans changer (7').

A ce système donnons la forme suivante :

$$(8) \quad \left| \frac{AA_z}{GG_z} \right| = G_y - \frac{A_x - B_y}{2};$$

$$(9) \quad \left| \frac{BB_z}{HH_z} \right| = H_x - \frac{A_x - B_y}{2};$$

$$(10) = (7') \quad \left| \frac{AA_z}{HH_z} \right| + \left| \frac{BB_z}{GG_z} \right| = A_y - B_x.$$

Utilisons maintenant les relations :

$$G = \frac{\Lambda - 1}{4B}, \quad H = \frac{\Lambda + 1}{4A}$$

découlant de (2), et, intervertissant l'ordre des équations, calculons les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} \left| \frac{AA_z}{HH_z} \right| &= \frac{\Lambda_z}{4} - \frac{(\Lambda + 1)A_z}{4A}; & \left| \frac{BB_z}{GG_z} \right| &= \frac{\Lambda_z}{4} - \frac{(\Lambda - 1)B_z}{4B}; \\ \left| \frac{BB_z}{HH_z} \right| &= B \frac{\Lambda_z}{4A} - B \frac{(\Lambda + 1)A_z}{4A^2} - \frac{(\Lambda + 1)B_z}{4A}; & \left| \frac{AA_z}{GG_z} \right| &= A \frac{\Lambda_z}{4B} - A \frac{(\Lambda - 1)B_z}{4B^2} - \frac{(\Lambda - 1)A_z}{4B}; \\ H_x &= \frac{\Lambda_x}{4A} - \frac{(\Lambda + 1)A_x}{4A^2}; & G_y &= \frac{\Lambda_y}{4B} - \frac{(\Lambda - 1)B_y}{4B^2}. \end{aligned}$$

Il résulte maintenant de (10), (9), (8)

$$(11) \quad \Lambda_z - (\Lambda + 1) \frac{A_z}{A} - (\Lambda - 1) \frac{B_z}{B} = 2(A_y - B_x),$$

$$(12) \quad \Lambda_z - (\Lambda + 1) \left( \frac{A_z}{A} + \frac{B_z}{B} \right) = \frac{1}{B} \left[ \Lambda_x - (\Lambda + 1) \frac{A_x}{A} \right] + 2 \frac{A}{B} (B_y - \Lambda_x),$$

$$(13) \quad \Lambda_z - (\Lambda - 1) \left( \frac{A_z}{A} + \frac{B_z}{B} \right) = \frac{1}{A} \left[ \Lambda_y - (\Lambda - 1) \frac{B_y}{B} \right] + 2 \frac{B}{A} (B_y - \Lambda_x).$$

Ces équations sont linéaires par rapport aux dérivées partielles des fonctions  $A$ ,  $B$ ,  $\Lambda$ .

Le déterminant des coefficients des inconnues  $\Lambda_z$ ,  $A_z/A$ ,  $B_z/B$  est égal à 4, donc  $\neq 0$ .

D'après le théorème d'existence <sup>(2)</sup>, ce système est résoluble par rapport à  $\Lambda_z$ ,  $(\partial/\partial_z)(\text{Log} A)$ ,  $(\partial/\partial_z)(\text{Log} B)$ . Donc, d'après sa forme, il admet une solution fonction holomorphe de  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , telle que pour  $z = 0$ , les fonctions  $\Lambda$ ,  $\text{Log} A$ ,  $\text{Log} B$  se réduisent à des fonctions holomorphes données de  $x$ ,  $y$ . Ces remarques rejoignent celles faites en l'Ouvrage de Darboux par une autre méthode <sup>(3)</sup>.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> octobre 1956.

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2462.

<sup>(2)</sup> E. GOURSAT, *Cours d'Analyse*, 2, 7<sup>e</sup> éd., 1949, p. 394.

<sup>(3)</sup> G. DARBOUX, *Leçons sur les systèmes orthogonaux*, 2<sup>e</sup> éd., 1910, p. 4.

#### MÉCANIQUE. — Une extension des liaisons non holonomes.

Note de M. VICTOR VÂLCOVICI, présentée par M. Henri Villat.

En partant de l'idée que la liaison signifie une entrave pour le déplacement infinitésimal du point et non une condition pour la vitesse, on arrive à une extension de la classe des liaisons non holonomes telles que le principe du travail virtuel puisse être utilisé. Les liaisons scléronomes plus générales que celles ordinairement donnée continuent à fournir un travail élémentaire nul des réactions de liaison.

1. On exprime d'habitude les liaisons concernant un système de points matériels par des relations de la forme

$$(1) \quad f(q, \dot{q}, t) = 0,$$

si l'on désigne par  $q$  le vecteur de position dans l'espace des configurations, par  $\dot{q}$  la vitesse du point représentatif et par  $t$  le temps. Une liaison quelconque est appelée holonome s'il est possible de remplacer la relation (1) qui y correspond, par une autre, équivalente à elle, ne contenant pas  $\dot{q}$ ; dans le cas contraire elle est appelée non holonome.

Le caractère artificiel de cette classification purement formelle des liaisons



est dû en grande partie à leur expression fonctionnelle (1) qui ne tient compte qu'indirectement de la nature géométrique de la liaison; car directement la liaison est une obligation de nature géométrique imposée au *déplacement* infinitésimal du point, et non à ses *coordonnées* ou à sa *vitesse*. La structure mathématique de la Mécanique est née du but que celle-ci se propose de poursuivre à chaque instant le déplacement du mobile d'une position connue, dans une autre voisine, de sorte que la liaison devrait préciser à chaque instant les conditions auxquelles ce déplacement doit être soumis.

En adoptant cette manière de voir, on aura aussi l'avantage d'une remarquable extension, sans aucun effort, de la classe des liaisons que l'on peut traiter toujours par les procédés connus de la Mécanique, au-delà des frontières des plus générales liaisons non holonomes considérées jusqu'à présent. En même temps on peut montrer que les principes variationnels de la Mécanique continuent à exister même pour cette nouvelle classe élargie de liaisons.

2. En désignant par  $d\bar{r}_i$  le déplacement infinitésimal d'un système de  $n$  points ayant les vecteurs de position  $\bar{r}_i (i=1, 2, \dots, n)$  nous admettrons que la liaison s'exprime par une forme linéaire des variables  $d\bar{r}_1, d\bar{r}_2, \dots, d\bar{r}_n$ , et  $dt$  ( $t$  = temps)

$$(2) \quad \Omega_j \equiv \sum_{i=1}^n \bar{\alpha}_{ij} d\bar{r}_i + \beta_j dt = 0 \quad (j=1, 2, \dots, m);$$

les vecteurs  $\bar{\alpha}_{ij}$  et les scalaires  $\beta_j$  sont des fonctions définies, continues et dérivables (4) par rapport aux arguments :

$$(3) \quad t, \bar{r}_1, \dots, \bar{r}_n; \quad \dot{\bar{r}}_1, \dots, \dot{\bar{r}}_n; \quad \ddot{\bar{r}}_1, \dots, \ddot{\bar{r}}_n$$

dans un certain domaine  $D'$  constitué par le domaine spatial  $D$  convenable au problème, auquel on adjoint le domaine de variation des vitesses et des accélérations. Nous supposons que le mouvement soumis à ces liaisons ainsi qu'aux conditions initiales est possible.

La liaison exprimée par une relation (2) correspondant par exemple à la valeur  $\nu$  de l'indice  $j$  ( $\nu \in 1, 2, \dots, n$ ) sera dite *distincte* si la relation (2) pour  $j=\nu$  ne peut être déduite comme une conséquence des équations de mouvement soumises aux autres  $m-1$  liaisons de la forme (2); si au contraire une telle déduction est possible nous dirons que la liaison  $j=\nu$  est *non distincte* (2). Nous dirons également que les liaisons exprimées par les  $m$  relations (2) sont *distinctes entre elles* si la relation

$$\sum_{j=1}^m k_j \Omega_j = 0$$

n'est possible que pour les valeurs  $k_j=0$  ( $j=1, 2, \dots, m$ ).

Il s'ensuit que si toutes les  $m$  liaisons exprimées par les relations (2) sont *distinctes*, elles seront également *distinctes entre elles*.

Une classe particulière de liaisons qui jouent un rôle important dans la Mécanique est la classe des liaisons *scéléronomes*. Une liaison  $j=v$  sera dite *scéléronome* si l'on a

$$\beta_v = 0$$

dans son expression (2). Le système des points sera dit *scéléronome* si toutes les liaisons le concernant sont scéléronomes ( $\beta_j = 0$ ;  $j = 1, 2, \dots, m$ ).

Il s'ensuit que le travail des réactions de liaison est nul et que par conséquent, *les réactions de liaison peuvent être ignorées dans l'expression du théorème de l'énergie si le système est scéléronome*.

Dans la définition du système scéléronome nous avons supposé que les  $\bar{\alpha}_{ij}$  peuvent dépendre explicitement de tous les arguments (3).

Si pourtant la liaison  $j=v$  est scéléronome et holonome à la fois, c'est-à-dire si l'on peut la remplacer par une relation en termes finis  $f=0$ ,  $f$  ne dépendant pas explicitement des vitesses et des accélérations, alors  $f$  ne dépendra pas de  $t$  explicitement.

On démontre que la propriété d'un système d'être scéléronome dans le sens général défini ci-dessus ( $\beta_j = 0$ ;  $j = 1, 2, \dots, m$ ) est invariante par rapport aux changements de coordonnées, en particulier, lorsqu'on passe des coordonnées cartésiennes aux coordonnées généralisées.

(1) Pour arriver aux équations du mouvement du système on pourrait se dispenser des conditions de continuité.

(2) On trouvera un exemple d'une telle liaison non distincte dans la Note de M. O. Bottema (*Quart. appl. Math.*, 13, 1955, p. 191-192) où l'auteur prend une intégrale première du problème pour une liaison non holonome.

#### MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur un comparateur de niveaux de liquides.*

Note (\*) de M. **PIERRE VAN EPOEL**, transmise par M. Frans van den Dungen.

L'appareil de mesure est constitué par l'ensemble rigide d'une nivelle et de deux flotteurs. Il flotte sur les liquides dont on désire mesurer la différence des niveaux. La lecture est directe. Elle ne nécessite aucun réglage ni mise en station. On peut mesurer des différences de pression de gaz ou de liquides aussi facilement qu'avec un manomètre à tube U mais avec des grandissements pouvant être supérieurs à 1 000.

Reportons-nous au schéma ci-après. La lecture  $l$ , la mesure  $m$  et le coefficient d'amplification  $G_n$  de la nivelle sont liés par la relation

$$G_n = \frac{l}{m} = \frac{r}{b}.$$

Comme l'ensemble est rigide et que seule la bulle de gaz ou la goutte de mercure de la nivelle se déplace, la répartition des poids et les sollicitations ne dépendent que de la lecture  $l$ . Les déformations élastiques et les variations





Entièrement en verre, les dilatations de  $b$  et de  $r$  sont proportionnelles et le coefficient d'amplification est indépendant de la température pourvu qu'elle soit uniforme. Seules les imperfections locales de la courbure de la nivelle donnent lieu à une influence secondaire de la température due à la variation de longueur de la bulle.

Une nivelle présentant une variation continue du rayon de courbure permettrait de réaliser toute forme désirée de la courbe de l'étalonnage accroissant par exemple la sensibilité aux faibles dénivellations ou linéarisant une graduation.

Un poids additionnel ou mobile permet de déplacer le zéro et d'élargir l'étendue de mesure tout en conservant une grande sensibilité.

Pour la mesure de différences de pressions de gaz, la disposition de l'appareil est renversée. La nivelle est immergée, ce qui pourrait faciliter l'amplification optique de la lecture.

La stabilité de la lecture impose une condition facile à établir et à réaliser.

L'étalonnage de l'appareil se fait aisément en le faisant flotter dans des récipients de sections connues dans lesquels on ajoute des volumes connus de liquide ou de solide. Les variations d'immersion des flotteurs nécessitent, lors de l'étalonnage, une correction facile à déterminer.

Un appareil expérimental donne pour  $G_H$  environ 250. La lecture est possible sur 500 mm. L'étendue de mesure sans poids additionnel est de 2 mm. L'étalonnage est reproductible à  $\pm 3$  mm soit  $\pm 12 \mu$  sur les  $\Delta H$ .

Un autre appareil donne pour  $G_H$  environ 1885. La lecture est possible sur 50 mm. L'étalonnage sur de grandes cuvettes est reproductible à  $\pm 1 \mu$  sur les  $\Delta H$ . Il est utilisé pour rechercher l'influence des mouillants ainsi que le meilleur compromis entre la dimension des flotteurs et des cuves des manomètres.

L'appareil présenté ouvre de grandes possibilités notamment pour la mesure des débits sans introduction de pertes de charges nouvelles.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> octobre 1955.

HYDRAULIQUE. — *Réflexion et transmission d'une intumescence à un changement de section dans un canal découvert.* Note (\*) de M. JEAN NOUGARO, transmise par M. Léopold Escande.

Relations qui permettent un calcul simple de la surélévation consécutive au passage d'une intumescence à un changement de section. Vérifications expérimentales de ces relations.

La présente Note a pour objet la détermination des valeurs des ondes réfléchies et transmises à un changement de section d'un canal, dans le cas d'un mouvement transitoire.



Considérons un canal à section rectangulaire : au changement de section la largeur passe de la valeur  $l'$  à la valeur  $l$ .

A la suite de la coupure brusque du débit  $Q_0$  (vitesses dans les deux tronçons  $W'_0$  et  $W_0$ ) une onde de hauteur  $h_1$  se superpose au tirant d'eau  $H_0$ .

Au changement de section, cette intumescence donne naissance à une onde réfléchie  $h_2$  et à une onde transmise  $h'_1$ , cette dernière se superposant au tirant d'eau  $H'_0$  (fig. 1).

En considérant les célérités successives

$$\begin{aligned} c_1 &= a_0 - W_0 && \text{de l'intumescence } h_1, \\ c_2 &= a_0 + W_0 && \text{» } h_2, \\ c'_1 &= a'_0 - W'_0 && \text{» } h'_1, \end{aligned}$$

l'équation de continuité permet d'écrire

$$Q_0 - (a_0 - W_0)(H_1 - H_0)l = (a'_0 - W'_0)(H'_1 - H'_0)l' + (a_0 + W_0)(H_2 - H_1)l.$$

En tenant compte de la perte de charge due à l'élargissement de section, on a, en régime permanent

$$H'_0 + \frac{W_0'^2}{2g} = H_0 + \frac{W_0^2}{2g} + \frac{(W'_0 - W_0)^2}{2g}.$$

La méthode graphique de calcul des intumescences que nous avons proposée <sup>(1)</sup> permet le calcul de  $H_1$ ,

$$H_1 = H_0 \frac{a_0}{a_0 - W_0}.$$

En remplaçant ainsi  $H'_0$  et  $H_1$  par leurs valeurs dans la relation de continuité et en posant  $m = l/l'$  on aboutit à la relation

$$\begin{aligned} (1) \quad H_2 m (a_0 + W_0) - \frac{Q_0}{l} + H'_1 (a'_0 - W'_0) \\ = m H_0 \frac{a_0^2 + W_0^2}{a_0 - W_0} + (a'_0 - W'_0) \left[ H_0 + \frac{W_0}{g} (W_0 - W'_0) \right]. \end{aligned}$$

En outre, en appliquant le théorème de la quantité de mouvement, on obtient aisément

$$H_1 - H_2 = - \frac{H_2 W_0^2}{W_0^2 - g H_2} \frac{l - l'}{l}$$

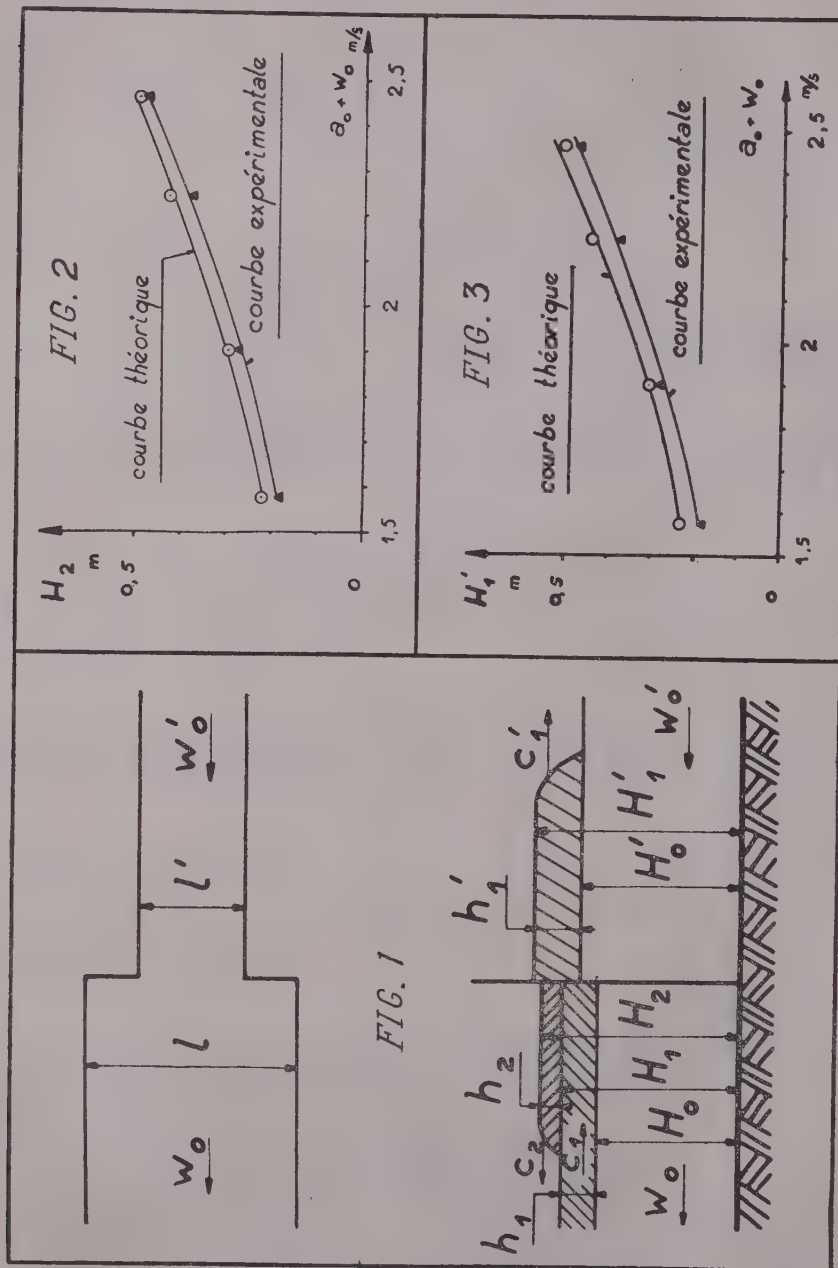
ou

$$(2) \quad H'_1 = H_2 \frac{m g H_2 - W_0^2}{m(g H_2 - W_0^2)}.$$

Les deux relations (1) et (2) permettent de calculer en fonction des conditions initiales les valeurs de  $H'_1$  et  $H_2$ .

Pour vérifier ces relations, des expériences ont été réalisées dans un canal de 24 m de longueur, à section rectangulaire (largeur de 0,40 m; hauteur d'environ 0,60 m).

La section rétrécie est exécutée à 10 m de l'extrémité aval du canal par deux séries de dalles d'épaisseur égale à 0,055 m.



Quatre expériences ont été réalisées; les régimes permanents sont définis par les valeurs suivantes :



$Q_0 = 0,0235 \text{ m}^3/\text{s},$	$H_0 = 0,101 \text{ m},$	$W_0 = 0,5817 \text{ m/s},$
$0,0414 \text{ m}^3/\text{s},$	$0,177 \text{ m},$	$0,585 \text{ m/s},$
$0,06795 \text{ m}^3/\text{s},$	$0,2275 \text{ m},$	$0,7465 \text{ m/s},$
$0,0892 \text{ m}^3/\text{s},$	$0,300 \text{ m},$	$0,743 \text{ m/s}.$

La coupure brusque de ces débits provoque la formation de l'intumescence initiale. Des enregistrements graphiques permettent de connaître les valeurs du tirant d'eau réfléchi  $H_2$  et du tirant d'eau transmis  $H'_1$ .

L'application des relations (1) et (2) fournit deux autres groupes de valeurs de  $H_2$  et  $H'_1$ .

La comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques est résumée par les figures 2 et 3. Elle justifie d'une manière satisfaisante les relations proposées.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> octobre 1956.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1689.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Étude des termes à plusieurs mésons dans l'équation de Chew et Low*. Note de M. **ROLAND OMNES**, présentée par M. Louis de Broglie.

Une équation intégrale linéaire a été obtenue pour la matrice de production d'un méson supplémentaire par un méson dans l'approximation du nucléon statique.

Nous avons fait l'étude des termes à plusieurs mésons dans l'approximation du nucléon statique par la méthode de G. C. Wick (<sup>1</sup>), G. F. Chew et F. E. Low (<sup>2</sup>) afin d'estimer l'importance des termes à plusieurs mésons dans l'équation de Low et de calculer approximativement la section efficace de production d'un méson supplémentaire par choc d'un méson sur un nucléon, la méthode de Tamm-Dancoff donnant des résultats trop faibles pour celle-ci (<sup>3</sup>), (<sup>4</sup>).

La matrice de réaction  $T_q(p_1 p_2)$  (où  $q$ ,  $p_1$  et  $p_2$  caractérisent l'impulsion, la charge et le moment angulaire du méson initial et des mésons sortants) est donnée par

$$(1) \quad \langle \Psi_0 | V_q (H + \omega_q)^{-1} V_2^* (H + \omega_1)^{-1} V_1^* + V_1^* (H - \omega_1 - i\varepsilon)^{-1} V_q (H + \omega_2)^{-1} V_2^* \\ + V_1^* (H - \omega_1 - i\varepsilon)^{-1} V_2^* (H - \omega_q - i\varepsilon)^{-1} V_q | \Psi_0 \rangle \\ + \text{permutation des indices 1 et 2,}$$

où

$$(2) \quad V(k) = (3\pi)^{-\frac{1}{2}} f k^{\frac{3}{2}} v(k) \sigma_i \tau_\lambda.$$

A l'aide, 1<sup>o</sup> des équations du type de Wick (<sup>1</sup>) (équation suivant C 3) pour évaluer  $V(H + x)^{-1}$ , 2<sup>o</sup> de l'équation suivante pour l'action d'un opérateur

annihilation sur un état propre de diffusion :

$$(3) \quad a_q |p_1 p_2 + \rangle = \delta_{qp_1} |p_2 + \rangle + \delta_{qp_2} |p_1 + \rangle - (H + \omega_q - E - i\varepsilon)^{-1} V_q^* |p_1 p_1 + \rangle$$

(équation que l'on peut généraliser à un état à nombre quelconque de mésons),  
3° de la séparabilité de la dépendance de  $V$  en fonction de l'impulsion du méson,  
on peut établir l'équation suivante :

$$(4) \quad T_{p_1 p_2(q)} = - \sum_n \frac{T_{p'_1 p'_2}^*(n) T_q(n)}{E_n + \omega_q} \frac{\Omega(p_1) \Omega(p_2)}{\Omega(p'_1) \Omega(p'_2)} - \sum_n \frac{T_q^*(n) T_{p_1 p_2}(n)}{E_n - \omega_q - i\varepsilon}$$

et une équation analogue pour  $T_q(p_1 p_2)$  où  $\Omega(p) = p^{3/2} v(p)$ .

$$\omega'_1 = \omega_2 + E_n, \quad \omega'_2 = \omega_1 + E_n, \quad p'_1 p'_2$$

caractérisent des mésons de même charge et moment angulaire que  $p_1$  et  $p_2$  mais d'énergies  $\omega'_1$  et  $\omega'_2$ ;  $n$  désigne un système complet d'états d'énergie  $E_n$ . Le second terme est indépendant du modèle et traduit l'unitarité de la matrice de diffusion  $S$  ainsi que la condition de causalité, le premier terme n'a pu être mis sous cette forme simple que grâce aux propriétés spécifiques du modèle utilisé. Il se trouve cependant que les seuls éléments qui y figurent ayant une importance numérique peuvent être établis de façon générale. La forme de cette équation est donc générale et non réduite au modèle du nucléon statique, tout comme l'équation de F. E. Low <sup>(2)</sup>, <sup>(5)</sup>.

Nous avons abordé la résolution de l'équation (4) en limitant la sommation aux états  $n$  à zéro ou un méson, ce qui, après séparation de  $T$  en termes de spin isobarique et de moment angulaire conduit à l'équation de Fredholm suivante, pour un spin isobarique et un moment angulaire donnés :

$$(5) \quad T(\omega_1 \omega_2 \omega_q) = \frac{b(\omega_1 \omega_2)}{\omega_q} + \frac{1}{\pi} \int_1^\infty \left\{ T(\omega_1 \omega_2 \omega) \frac{e^{i\hat{\delta}} \sin \hat{\delta}}{\omega - \omega_q - i\varepsilon} + \sum_\beta A_{\alpha\beta} \frac{e^{i\hat{\delta}_\beta} \sin \hat{\delta}_\beta}{\omega_1 + \omega} T(\omega'_1 \omega'_2 \omega) \right\} d\omega,$$

où  $b$  et les déphasages  $\hat{\delta}$  sont connus, le second terme dans l'intégrale étant d'ailleurs négligeable.

L'intérêt de cette équation est sa linéarité qui entraîne l'existence et des propriétés intéressantes de la solution. Elle est de plus d'une étude numérique aisée et permet de tenir compte des termes négligés dans (4) par itération et perturbation. Enfin, elle relie la section efficace de production d'un méson directement aux déphasages de diffusion.

Le passage de  $T_{p_1 p_2}(q)$  à  $T_q(p_1 p_2)$  est immédiat.

(<sup>1</sup>) *Rev. Modern Phys.*, 27, 1955, p. 339.

(<sup>2</sup>) *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 1570.

(<sup>3</sup>) B. d'ESPAGNAT, *Dan. Nat. Fys. Medd.*, 28, n° 11, 1954.

(<sup>4</sup>) M. NELKIN, *Thèse* (Cornell University).

(<sup>5</sup>) *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 1392.



PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Représentation possible de la théorie des probabilités dans l'espace-temps relativiste (cas d'un seul point aléatoire).*

Note de M. **PHILIPPE LERUSTE**, présentée par M. Louis de Broglie.

En relativité, si l'on définit dans un repère galiléen la loi de probabilité d'un point aléatoire, dans un autre repère galiléen le temps devient une variable aléatoire à cause de la transformation de Lorentz

$$x' = \frac{x - \frac{v^2 t}{c}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad t' = \frac{t - \frac{vx}{c^2}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}},$$

ce qui conduit à une difficulté d'interprétation <sup>(1)</sup>, et le but de cette Note est de montrer une voie possible.

Soit dans l'espace-temps relativiste une surface  $\sigma$  du genre espace. Nous admettrons qu'il existe sur cette surface une loi de répartition du point aléatoire M, loi définie par la probabilité élémentaire  $dF_{(\sigma)}$ , cette quantité ne dépendant que de la surface  $\sigma$  et étant en particulier *indépendante du choix des coordonnées de l'espace-temps*. Cette quantité doit donc avoir la grandeur tensorielle zéro, c'est-à-dire être un scalaire.

En probabilité classique, la probabilité élémentaire

$$(1) \quad dF = f \cdot dV$$

est le produit d'une densité de probabilité  $f$ , qui caractérise localement la distribution, par l'élément de volume  $dV$ , qui caractérise la grandeur du volume infinitésimal considéré. Ici la grandeur tensorielle correspondant au volume  $dV$  est l'élément de 3-surface relatif à  $\sigma$ . C'est un tenseur complètement antisymétrique du 3<sup>e</sup> rang <sup>(2)</sup>. Nous utiliserons ici son vecteur dual  $d\sigma_\mu$ . Dès lors si l'on veut conserver pour  $dF_{(\sigma)}$  la forme (1) il faut que le correspondant de la densité  $f$  soit un quadrivecteur  $f_\mu$  de l'espace-temps afin que  $dF_{(\sigma)}$  soit un scalaire.

$$(2) \quad dF_{(\sigma)} = f_\mu d\sigma^\mu.$$

Nous appellerons  $f_\mu$  vecteur densité de courant de probabilité.

La probabilité de trouver M dans un domaine  $\Sigma$  de  $\sigma$  est la somme des probabilités élémentaires, soit

$$(3) \quad P_\Sigma = \int_\Sigma dF_\sigma = \int_\Sigma f_\mu d\sigma^\mu,$$

c'est le flux du vecteur  $f_\mu$  à travers  $\Sigma$ .

En particulier si l'on impose que le point aléatoire M traverse de façon certaine toute surface  $\sigma$  de genre espace, alors :

—  $f_\mu$  doit être de genre temps pour que toutes les lignes de courant du fluide de probabilité traversent  $\sigma$ ;

— on doit avoir

$$(4) \quad P_\sigma = \int_\sigma f_\mu d\sigma^\mu = 1,$$

avec comme conséquence :

$$(5) \quad \partial^\mu f_\mu = 0.$$

Le formalisme probabiliste auquel conduisent ces remarques est donc analogue à celui d'un fluide relativiste conservatif.

Par ailleurs, lorsque  $\sigma$  est un plan  $t = \text{const.}$ , la quantité  $f_\mu d\sigma^\mu$  se réduit à  $f_0 d\sigma^0$ . La densité de probabilité sur ce plan est donc la composante de temps d'un quadrivecteur. Ce résultat existe déjà implicitement en théorie de Dirac où  $\psi^* \psi$  (c'est l'expression en mécanique ondulatoire de la densité de probabilité) est la composante de temps d'un quadrivecteur.

(<sup>1</sup>) M. LOÈVE, *Probability Theory* (Van Nostrand).

(<sup>2</sup>) COSTA DE BEAUREGARD, *Théorie de la relativité restreinte*.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Introduction du vecteur spin dans le fluide de Weyssenhoff*. Note de M. FRANCIS HALBWACHS, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans la représentation d'un fluide à spin relativiste, on remplace le tenseur de Weyssenhoff  $s_{\mu\nu}$  par le quadrivecteur  $\sigma_\mu = (1/c) \bar{s}_{\mu\nu} u^\nu$ . Ce quadrivecteur est orthogonal au courant et à l'accélération. Il se conserve au cours du temps lorsqu'on suit le mouvement d'une particule.

On sait que dans son modèle de fluide à spin relativiste, Weyssenhoff (<sup>1</sup>) caractérise la rotation interne par un tenseur antisymétrique du second ordre  $s_{\mu\nu}$  qu'il suppose orthogonal au courant, et qui a par conséquent la variance d'une densité de moment électrique et magnétique propre. M. Louis de Broglie (<sup>2</sup>) a fait remarquer que ce tenseur ne représente pas en général correctement le spin, ou densité de moment cinétique propre, que des considérations relativistes l'ont amené à identifier à un quadrivecteur.

Considérons un fluide de Weyssenhoff caractérisé par le tenseur  $s_{[\mu\nu]}$  tel que  $s_{\mu\nu} u^\nu = 0$ . Pour définir le spin, nous partirons de la remarque de M. Louis de Broglie (<sup>2</sup>) suivant laquelle, dans le système propre, où le tenseur de Weyssenhoff est un tenseur d'espace  $(s_{ij})_0$ , le spin s'identifie avec le dual d'espace de ce tenseur

$$(1) \quad (\sigma_k)_0 = \varepsilon_{ijk} (s^{ij})_0, \quad \text{avec} \quad (\sigma_k)_0 = 0.$$

Si nous rapportons les tenseurs à un système quelconque, on a

$$\sigma_\mu = \frac{i}{c} \varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta} s^{\alpha\beta} u^\nu = \frac{1}{c} \bar{s}_{\mu\nu} u^\nu,$$



ce qui peut être considéré comme la *définition covariante* du spin à partir du tenseur de Weyssenhoff. Cette définition entraîne évidemment la relation de Costa de Beauregard (<sup>3</sup>)

$$(2) \quad \boxed{\sigma_{\mu} u^{\mu} = 0,}$$

mais qui ne constitue plus ici une hypothèse supplémentaire.

Nous pouvons résoudre la relation (1) dans le système propre par rapport à  $s^{ij} : (s^{ij})_0 = \varepsilon^{ijk} (\sigma_k)_0$ , ce qui donne dans un système quelconque, en tenant compte de ce que  $(s^{i4})_0 = 0$

$$\boxed{s^{\alpha\beta} = \frac{i}{c} \varepsilon^{\alpha\beta\mu\nu} \sigma_{\nu} u_{\mu} = \frac{1}{c} \overline{u^{\alpha} \sigma^{\beta}}.}$$

Nous pouvons alors introduire le spin  $\sigma_{\mu}$  à la place du tenseur  $s^{\alpha\beta}$  dans les équations de Weyssenhoff.

1. On a

$$\mu_0 c^2 \dot{u}^{\mu} + s^{\mu\nu} \ddot{u}_{\nu} = 0 \quad (\text{Weyssenhoff})$$

(on désigne par un point la dérivée d'une densité le long d'une ligne de courant :  $\dot{a} = \partial_{\nu}(u^{\nu} a)$ ). Multiplions par  $\sigma_{\mu}$ . Il vient, en remarquant que  $s^{\mu\nu} \sigma_{\mu} = 0$

$$\boxed{\sigma_{\mu} \dot{u}^{\mu} = 0.}$$

Le spin est orthogonal à l'accélération, et comme  $\dot{u}^{\mu}$  est également dans l'espace propre

$$(3) \quad u^{\mu} \dot{u}_{\mu} = 0,$$

on voit que, dans l'espace propre, le spin  $\sigma$  est perpendiculaire à l'accélération  $\dot{\mathbf{v}}$ .

D'autre part, en dérivant  $\sigma^{\mu} u_{\mu} = 0$ , on a

$$\dot{\sigma}^{\mu} u_{\mu} + \sigma_{\mu} \dot{u}^{\mu} = 0,$$

d'où une nouvelle relation

$$(4) \quad \dot{\sigma}^{\mu} u_{\mu} = 0.$$

2. On a encore  $\dot{s}_{\mu\nu} = g_{\mu} u_{\nu} - g_{\nu} u_{\mu}$  (Weyssenhoff) ( $g_{\mu}$  est l'impulsion, non colinéaire à la vitesse). Si l'on dérive l'expression de  $s_{\mu\nu}$ , il vient

$$\dot{s}_{\mu\nu} = \frac{i}{c} \varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta} (u^{\alpha} \dot{\sigma}^{\beta} + \sigma^{\beta} \dot{u}^{\alpha}) = g_{\mu} u_{\nu} - g_{\nu} u_{\mu}.$$

D'où

$$i \varepsilon^{\mu\nu\lambda\rho} (g_{\mu} u_{\nu} - g_{\nu} u_{\mu}) = - \frac{1}{2c} (u^{\lambda} \dot{\sigma}^{\rho} + \sigma^{\rho} \dot{u}^{\lambda} - u^{\rho} \dot{\sigma}^{\lambda} - \sigma^{\lambda} \dot{u}^{\rho}).$$

En multipliant par  $u_{\lambda}$ , le premier membre s'annule

$$u^{\lambda} u_{\lambda} \dot{\sigma}^{\rho} + \sigma^{\rho} u_{\lambda} \dot{u}^{\lambda} - u^{\rho} u_{\lambda} \dot{\sigma}^{\lambda} - \sigma^{\lambda} u_{\lambda} \dot{u}^{\rho} = 0.$$

Les trois derniers termes sont nuls en vertu des équations (2), (3) et (4) et il reste

$$\dot{\sigma}^2 = 0.$$

Cette importante propriété résulte du reste directement du fait que le spin est perpendiculaire à l'accélération dans l'espace propre. En effet, si nous prenons comme référentiel le système propre  $s_0$  d'un élément du fluide à l'instant 0, au bout des temps  $\Delta t$ , le même élément aura pris une certaine vitesse *dans la direction de  $\dot{\mathbf{v}}$*  et la transformation de Lorentz n'entraînera aucune variation du vecteur  $\sigma$  puisque celui-ci sera perpendiculaire à la vitesse.

Un modèle a été proposé <sup>(1)</sup> qui assimile le fluide de Weyssenhoff à un fluide de toupies relativistes. On voit que la relation  $\dot{\sigma}^\mu = 0$ , rapprochée de la relation de Weyssenhoff sur l'impulsion  $\dot{g}^\mu = 0$ , montre simplement que chaque toupie se déplacera sans subir de modification de son spin ni de son impulsion, c'est-à-dire sans subir aucune action de la part des autres toupies. Ce sont justement ces hypothèses qui ont été choisies pour édifier le modèle en question qui généralise simplement le schéma « matière pure » relativiste habituel.

<sup>(1)</sup> *Acta Phys. Pol.*, 9, 1947, p. 8.

<sup>(2)</sup> *Théorie des particules de spin 1/2*, Gauthier-Villars, Paris, p. 54.

<sup>(3)</sup> *Thèse*, Paris, 1943.

<sup>(4)</sup> BOHM, LOCHAK, VIGIER et HALBWACHS, *Séminaire Louis de Broglie*, année 1956 et BOHM, LOCHAK et VIGIER, article à paraître dans le *Physical Review*.

#### ÉLECTRICITÉ. — *Sur la résistivité des films métalliques très minces.*

Note de M<sup>me</sup> GENEVIÈVE DARMOIS, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans une publication récente <sup>(1)</sup>, j'ai proposé une théorie qui donne le coefficient de température (C. T.) de la résistance électrique d'une couche très mince de métal déposée sur support isolant. Cette théorie admet que le métal se dépose en grains séparés entre lesquels existerait un gaz électronique à deux dimensions. Le nombre d'électrons par centimètre carré est donné par

$$(1) \quad n_s = 2 \frac{2\pi mkT}{h^2} e^{-\frac{\chi}{kT}}$$

où  $\chi$  est le travail de sortie d'un électron quittant le métal. La résistance se calcule en appliquant à ce gaz la théorie de Drude-Lorentz; on trouve ainsi pour le courant

$$(2) \quad I = \frac{n_s e^2 \lambda V l}{2 m v L}$$

D'où

$$(3) \quad R = \frac{V}{I} = \frac{Lh^2 v \exp \frac{\chi}{kT}}{2\pi kT e^2 \lambda l}$$

$L$ , longueur;  $l$ , largeur de l'élément résistant;  $\lambda$ , chemin moyen de l'électron;  $v$ , vitesse d'agitation. En utilisant les recherches expérimentale de Mostovetch <sup>(2)</sup>, on peut calculer le rapport  $v/\lambda$ . Pour une certaine résistance de tungstène, on trouve  $v/\lambda = 3,5 \cdot 10^{13}$ . Pour le cuivre massif,  $v = 1,25 \cdot 10^8$  cm/sec et  $\lambda = 4,2 \cdot 10^{-6}$  cm, ce qui donne  $v/\lambda = 3,0 \cdot 10^{13}$ . Cette coïncidence numérique approchée est nettement en faveur de la théorie.

On a déjà proposé de divers côtés une diminution du libre parcours des électrons dans les lames minces <sup>(3)</sup>, mais on ne rend pas compte ainsi du C. T. négatif de la résistivité des films très minces.

Mostovetch a déterminé la résistivité superficielle  $\rho_s = RI/L$  de ses films. Avec son appareillage, la conductance commence à apparaître quand  $\rho_s$  est de l'ordre de  $10^{13}$  (ohm; cm)<sup>-1</sup>. D'après (1) et (3), on aurait

$$(4) \quad \rho_s = \frac{2mv}{e^2 \lambda n_s}$$

Si l'on admet  $v/\lambda$  de l'ordre de  $3 \cdot 10^{13}$ , cela veut dire que  $n_s$  est alors de l'ordre de 20-30 000 électrons/cm<sup>2</sup>. Quand le garnissage en métal augmente,  $n_s$  augmente, donc  $\rho_s$  diminue d'après (4).

Mostovetch a essayé également de voir comment varie la résistivité superficielle avec l'épaisseur déposée. Pour le tungstène il donne une loi de la forme

$$(5) \quad \rho_s = A n^{-10},$$

où  $A$  est une constante et  $n$  le nombre moyen des couches atomiques déposées.

D'après notre théorie, les grains, *supposés sphériques*, ont un rayon moyen de  $x\text{\AA}$ ; si l'on admet 1 Å comme rayon de l'atome, chaque grain contiendra environ  $x^3$  atomes. Ces grains sont répartis au hasard; nous leur supposons cependant, pour simplifier, une répartition régulière, les grains étant par exemple aux sommets de carrés de côtés  $a(\text{\AA})$ . Il y aurait  $x^3$  atomes pour un carré de surface  $a^2$ ; la densité serait  $x^3/a^2$ . Quand  $n = 1$ , on aurait  $x^3 = a^2$  et d'une façon générale

$$(6) \quad \frac{x^3}{a^2} = n.$$

La densité  $n_s$  des électrons doit être en rapport avec le garnissage en métal, de sorte que  $n_s = B(a^2)^{-p}$ . D'après (4),  $\rho_s n_s = \text{const.}$  Donc

$$(7) \quad \rho_s = C(a^2)^p = C \left( \frac{x^3}{n} \right)^p = C x^{3p} n^{-p}$$

Quand on augmente  $n$ , comment varie,  $x$  c'est-à-dire la taille des grains?



Si on la suppose constante, la comparaison de (5) et (7) montre que  $p=10$ . Dans la thèse de Mostovetch, du tungstène a été déposé sur divers supports : quartz fondu, pyrex, verre Moly ; en doublant l'épaisseur moyenne, le rapport des résistances dans les trois cas est 35, 35, 30, soit 33 en moyenne.

Si l'on suppose  $x$  constant, on aurait

$$\rho_s^1 = C' n_1^{-p}, \quad \rho_s^2 = C' (2n_1)^{-p}, \quad \text{soit} \quad \frac{\rho_s^1}{\rho_s^2} = 33 = 2^p$$

ce qui donne  $p=5,1$ .

La taille  $x$  des grains n'est probablement pas constante. Admettons au contraire que  $p=10$  et cherchons comment devrait varier  $x$  quand on double  $n$ . On aura alors

$$\rho_s^1 = C x_1^{-10} n_1^{-10}, \quad \rho_s^2 = C x_2^{-10} (2n_1)^{-10} \quad \text{soit} \quad 33 = \left(\frac{x_1}{x_2}\right)^{10} \cdot 2^{10}$$

relation qui donne  $\log_{10} x_1/x_2 = 1,95$ , soit  $x_1/x_2 = 0,9$ .

On voit ainsi qu'une très faible variation dans la taille des gouttes de métal rend compte de la loi trouvée par Mostovetch. Le calcul précédent n'est évidemment qu'approximatif ; les gouttes ne sont pas sphériques, leur répartition n'est pas uniforme etc. Mais les concordances du calcul approché sont encourageantes.

(<sup>1</sup>) G. DARNOIS, *Journ. de Phys.*, 17, 1956, p. 211.

(<sup>2</sup>) N. MOSTOVETCH, *Thèse*, Paris 1951, *Ann. de Phys.*, 8, 1953, p. 61.

(<sup>3</sup>) Voir par exemple, K. FUCHS, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 34, 1938, p. 100.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Étude des champs de fuite d'une lentille quadrupolaire magnétique*. Note (\*) M. ALBERT SEPTIER, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une lentille quadrupolaire idéale, le champ magnétique est purement transversal en tout point et sa valeur rigoureusement proportionnelle à la distance à l'axe optique du point considéré. Par suite de la longueur finie  $l$  des pièces polaires, ces conditions ne sont strictement réalisées (<sup>1</sup>) que dans une région centrale de longueur  $d$  plus ou moins étendue suivant l'ouverture géométrique  $a$  de la lentille ; on a sensiblement  $d = l - 2a$ . De part et d'autre de cette zone, le champ décroît rapidement ; sa valeur est pratiquement nulle à une distance  $\lambda = 4a$  des extrémités des pièces polaires. Dans les zones voisines des extrémités, le champ de fuite présente une répartition notablement différente de celle du champ intérieur. Nous l'avons mesurée et caractérisée de la manière suivante :

1. *Le gradient radial de la composante transversale du champ n'est plus constant dans un plan de cote  $z$ , et une certaine dissymétrie se manifeste au voisinage du*

fer. Les figures 1 et 2 représentent la variation de cette composante pour différentes valeurs de la cote  $z$ , en fonction de la distance à l'axe. La figure 1 cor-

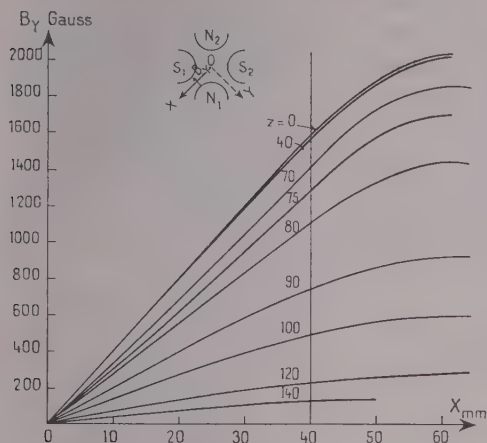


Fig. 1.

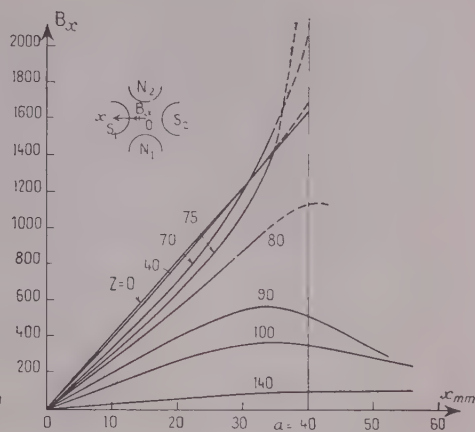


Fig. 2.

respond aux plans de symétrie OX et OY. A partir de  $z = 35$  mm, la valeur du gradient décroît régulièrement lorsqu'on s'éloigne de la zone centrale de la

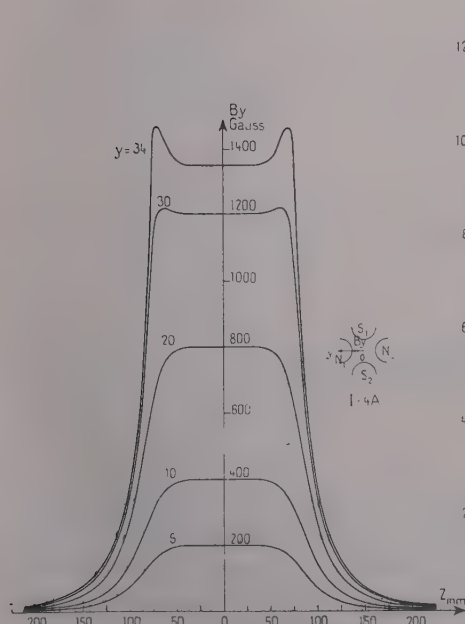


Fig. 3.

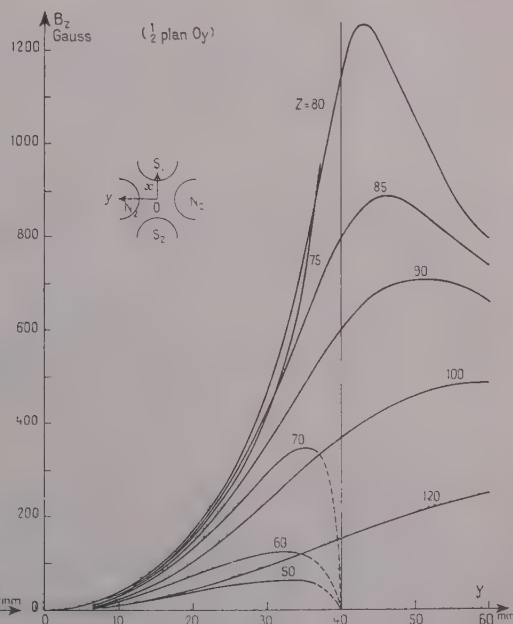


Fig. 4.

lentille. Lorsqu'on s'éloigne de l'axe, on note un faible relèvement du gradient à partir de  $X, Y = 30$  mm sur les courbes relatives à  $70 \leq z \leq 80$  mm (l'extré-

mité des pièces polaires correspond à  $z = 75$  mm). Cette perturbation est beaucoup plus marquée dans les plans médians  $Ox$  et  $Oy$ , lorsqu'on s'approche de l'angle des pièces polaires (*fig. 2*). Une sorte d'« effet de pointe » amène  $B_x$  et  $B_y$  à 2 500 gauss environ sur le fer pour  $z = 75$  mm, au lieu de 1600 gauss pour  $z = 0$ . Cet effet est très apparent sur la figure 3 qui donne la valeur de  $B_y$  en fonction de  $z$  pour différentes valeurs de  $y$ .

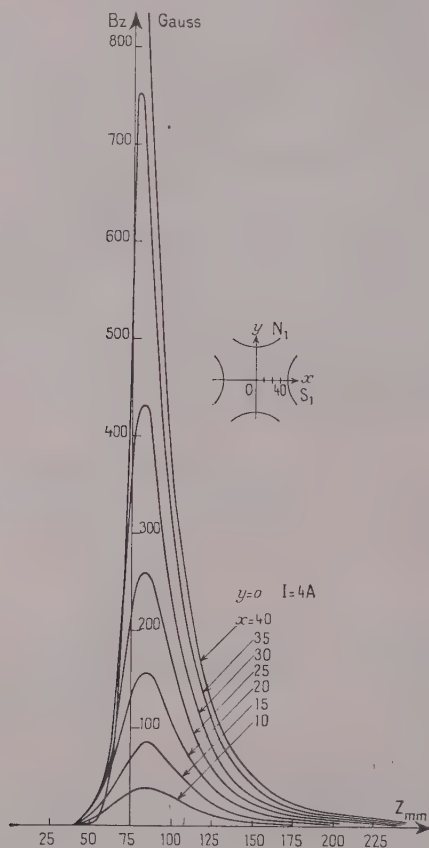


Fig. 5.

2. Une composante longitudinale  $B_z$  apparaît. — Nous l'avons mesurée en tous points grâce à un solénoïde très long, de petit rayon, d'axe parallèle à  $Oz$  et vibrant parallèlement à cette direction <sup>(2)</sup>. Cette composante, nulle sur l'axe et dans les plans  $OX$  et  $OY$ , est maximum dans les plans  $Ox$  et  $Oy$ . Elle atteint de très fortes valeurs au voisinage de l'extrémité des pièces polaires (1 600 gauss environ sur le fer pour  $z = 75$  mm). Ses variations dans le demi-plan  $Oy$  sont portées sur les figures 4 et 5 en fonction de  $y$  et  $z$  respectivement.

Si l'on fait abstraction de l'orientation du champ et qu'on regarde seulement



la répartition de son intensité, on peut considérer qu'une lentille idéale fournit une répartition de révolution autour de son axe. Ceci cesse d'être vrai dans la zone des champs de fuite, aussi bien pour la valeur globale du champ que pour la valeur de la composante transverse; pour une même cote  $z$ , le champ prend, dans les plans  $Ox$  et  $Oy$ , des valeurs plus fortes que dans les plans  $OX$  et  $OY$  (sauf dans le proche voisinage de l'axe où les répartitions de la composante transverse sont identiques et où  $B_z$  est encore négligeable). Pour réduire au minimum l'importance des aberrations dues aux champs de fuite, il faudra donc utiliser des faisceaux de dimensions transverses réduites (inférieures à  $a/2$  par exemple) et des lentilles longues au « plateau central » étendu.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> octobre 1956.

(1) A. SEPTIER, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 132.

(2) GAUTIER, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 684.

SPECTROSCOPIE. — *Origine de la phosphorescence de courte durée de la molécule  $N_2$* . Note (\*) de MM. LOUIS HERMAN, ALBERT SALMONA et GEORGES LUCAS, transmise par M. Jean Cabannes.

Les intensités mesurées des systèmes  $C^3\Pi - B^3\Pi$  et  $B^3\Pi - A^3\Sigma$  de  $N_2$  sont comparées aux intensités calculées dans le cas d'une émission par recombinaison radiative. On a tenu compte de la recombinaison directe et de la recombinaison en « cascade ». L'accord assez satisfaisant entre le calcul et l'observation montre que la population très élevée des niveaux de vibration  $v' \gg 0$  est essentiellement due à ce processus d'excitation.

On connaît deux phosphorescences de l'azote actif : l'une, de longue durée (10 s à 30 mn), est connue depuis longtemps, l'autre, de courte durée ( $10^{-4}$  s), a été mise en évidence plus récemment et son origine est encore mal connue. Le spectre de la première est caractérisé par une distribution d'intensité très particulière où certaines transitions sont prépondérantes (6,  $v'$  et 11,  $v''$ ) alors que celui de la seconde ne présente pas de sélectivité marquée, mais, seulement une population élevée des niveaux à  $v' \gg 0$ .

L'analogie entre la phosphorescence de courte durée des atomes et celle des molécules suggère qu'il s'agit, dans les deux cas, d'une excitation par recombinaison radiative entre les ions et les électrons. Pour les molécules, l'application du principe de Franck-Condon permet de déterminer les populations des niveaux de vibration de l'état électronique initial. La concentration moléculaire  $N(v')$  au niveau de vibration  $v'$  de l'état électronique initial s'obtient en écrivant l'équation de stationnarité qui exprime que le nombre de molécules formées au niveau  $v'$  est égal au nombre de molécules quittant ce niveau, par unité de temps et par unité de volume.

La contribution à l'émission de la recombinaison directe, illustrée par le

processus (1), peut être évaluée exactement, les constantes de la molécule  $N_2(X^1\Sigma)$  étant bien connues. Par contre, la recombinaison indirecte, dite en « cascade », est plus difficile à calculer. En effet, nous avons étudié le spectre d'émission dans le visible et l'ultraviolet proche. Mais une partie importante du spectre étant située dans l'ultraviolet extrême et dans l'infrarouge, il n'était pas possible de tenir compte de toutes les transitions intervenant effectivement dans la cascade. Nous avons donc utilisé l'artifice suivant : l'ensemble de ces niveaux électroniques a été remplacé par un niveau électronique hypothétique H. Les constantes moléculaires de cet état ont été choisies de façon à fournir un accord entre les populations  $N_c(\nu')$ , calculées et observées, pour le système  $C^3\Pi - B^3\Pi$ . Ce même niveau H a ensuite été utilisé pour évaluer la population des niveaux  $N_b(\nu')$  pour la transition  $B^3\Pi - A^3\Sigma$ . La comparaison aux valeurs mesurées permet de vérifier les hypothèses admises.

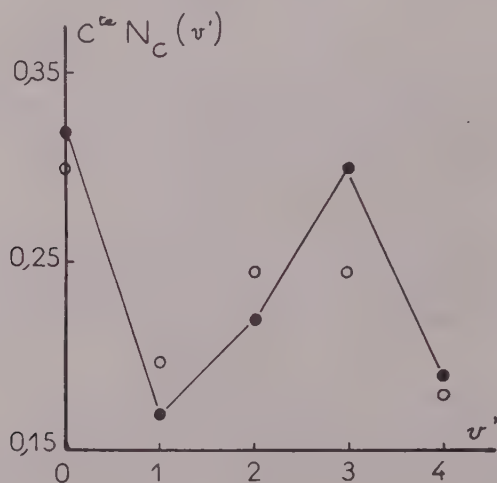
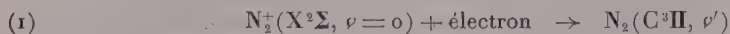


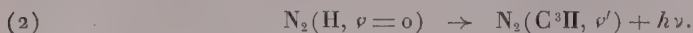
Fig. 1.

Les valeurs expérimentales de  $N_c(\nu')$  et de  $N_b(\nu')$  ont été déduites de la relation  $N(\nu') = \text{const. } J(\nu', \nu'') / P(\nu', \nu'') \cdot \nu^4(\nu', \nu'')$ , où  $J(\nu', \nu'')$  est l'intensité relative,  $\nu(\nu', \nu'')$ , la fréquence et  $P(\nu', \nu'')$ , la probabilité de vibration de la bande  $(\nu', \nu'')$ .

Les points de la figure 1 représentent les valeurs mesurées de  $N_c(\nu')$ , pour la transition  $C^3\Pi - B^3\Pi$ , et les cercles, les valeurs calculées en admettant que les recombinaisons directes



sont trois fois moins fréquentes que les recombinaisons indirectes,



Les constantes moléculaires de l'état H sont  $r_e = 1,03 \text{ \AA}$  et  $\omega_e = 2\,620 \text{ cm}^{-1}$ .  
La figure 2 illustre les résultats obtenus dans le cas du système  $\text{B}^3\Pi - \text{A}^3\Sigma$ .

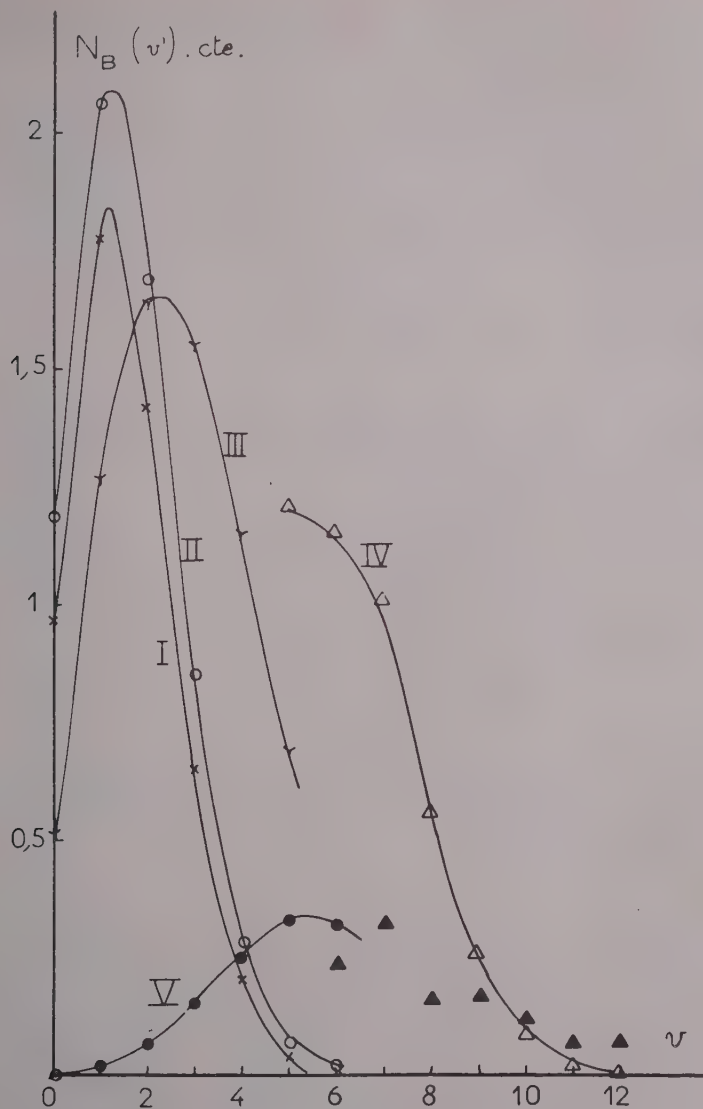
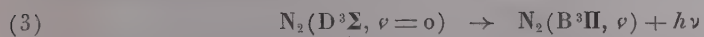
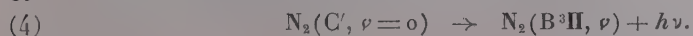


Fig. 2.

La courbe I donne les populations obtenues dans le cas de la recombinaison directe seule. Les courbes II et III correspondent respectivement aux transitions



et

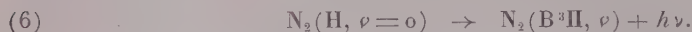




La courbe IV a été obtenue à l'aide de la transition



dans ce cas, nous avons utilisé les populations effectivement mesurées de l'état  $C^3\Pi$  (figure 1). Enfin, la courbe V vient de la transition



En dehors de la courbe IV, les populations  $N_n(\nu')$  ont été évaluées pour  $\nu' \leq 6$ .

La comparaison des nombres calculés aux nombres mesurés, indiqués par des triangles sur la figure 2, montre que la recombinaison directe peut être négligée et que seuls les processus (5) et (6) peuvent jouer un rôle, pour les niveaux de vibration  $6 < \nu' < 12$  de l'état  $B^3\Pi$ , considérés ici. Il serait intéressant de prolonger la courbe V jusqu'à  $\nu' = 12$  pour mieux juger de l'importance de processus (6).

En résumé, on constate que, pour mieux rendre compte de la répartition de la population des molécules sur les différents niveaux de vibration de l'état initial des systèmes  $C^3\Pi - B^3\Pi$  et  $B^3\Pi - A^3\Sigma$ , émis en phosphorescence, on doit surtout considérer la recombinaison indirecte. Le fait que, pour deux systèmes différents, on obtient un enrichissement de la population des niveaux élevés par le même processus, rend plausible l'hypothèse de l'émission par recombinaison entre les ions moléculaires et les électrons.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> octobre 1956.

SPECTROGRAPHIE HERTZIENNE. — *Essai d'interprétation du spectre hertzien du cyclohexanol*. Note de M<sup>me</sup> **LYDIA REINISCH**, présentée par M. Gaston Dupouy.

J. M. Larnaudie (<sup>1</sup>) dans sa thèse sur l'interprétation des spectres infrarouge et Raman des dérivés du cyclohexane a pu mettre en évidence que, conformément aux prévisions théoriques, la plupart des dérivés monosubstitués du cyclohexane admettaient deux formes isomères et qu'à chaque température s'établissait un équilibre entre ces deux formes. Pour l'un des isomères le groupement substituant se trouve en position  $\epsilon$ , c'est-à-dire parallèle à l'axe trigonal de la forme « chaise »; pour l'autre le substituant en position  $\alpha$  forme un angle de  $109^\circ$  avec cet axe.

Lorsque le groupement substituant est polaire le passage de la forme  $\epsilon$  à la forme  $\alpha$  entraîne un changement d'orientation du moment électrique de la molécule et doit se manifester dans le spectre infrarouge ou hertzien de la molécule, selon qu'il s'agit d'un phénomène de résonance ou de relaxation. En fait, comme l'a très justement remarqué F. Dieringer (<sup>2</sup>),

le mécanisme de l'inversion  $\varepsilon \rightleftharpoons \chi$  est une relaxation et consiste dans le passage de l'une des formes « chaise » à la forme « chaise » opposée, par l'intermédiaire d'une forme activée. Celle-ci serait d'après certains auteurs <sup>(3)</sup>, la forme plane qui correspond à la forme  $D_{6h}$  du cyclohexane [énergie d'activation de l'ordre de 31 kcal/mole <sup>(3)</sup>] et, d'après d'autres auteurs <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup>, <sup>(4)</sup>, la forme flexible allongée correspondant à la symétrie  $D_{2h}$  du cyclohexane. Dans ce dernier cas l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation serait de 14 kcal/mole <sup>(3)</sup>.

Seule la seconde hypothèse nous semble compatible avec les observations de J. M. Larnaudie; le temps de relaxation correspondant serait alors à la température ambiante de l'ordre de

$$\tau = 10^{-13} e^{\frac{11\,000}{600}} \sim 10^{-1} \text{ s.}$$

D'autre part, F. Dieringer a observé pour la cyclohexanone une région de dispersion en ondes centimétriques ( $\tau_{21^\circ\text{C}} = 10^{-11}$  s) et il a voulu l'attribuer à l'inversion  $\varepsilon \rightleftharpoons \chi$ . Le calcul précédent infirme cet essai d'interprétation.

Dans ce qui suit, nous nous proposons de montrer comment l'hypothèse de l'inversion permet d'interpréter le spectre hertzien du cyclohexanol, qui comprend trois domaines de dispersion.

Le domaine des basses fréquences ( $f_c = 66$  MHz à  $25^\circ\text{C}$ ) a été mis en évidence dans le liquide par Arnoult et ses collaborateurs <sup>(5)</sup>, ainsi que par nous-même <sup>(6)</sup>. Les mesures de <sup>(6)</sup> fournissent  $\Delta E = 11$  kcal/mole, tandis que nous avons trouvé par extrapolation 13 kcal/mole.

Le domaine des basses fréquences subsiste dans le solide <sup>(5)</sup>, <sup>(6)</sup>, <sup>(7)</sup> et les points de mesure correspondants de tous les expérimentateurs s'alignent bien sur la droite  $\ln f_c = f(1/T)$  et donnent  $\Delta E = 11,5$  kcal/mole.

D'autre part Arnoult et ses collaborateurs mesurent un autre domaine de dispersion à des fréquences plus élevées ( $f_c = 1000$  MHz à  $25^\circ\text{C}$ ). Les indications des auteurs permettent de calculer l'énergie d'activation de ce second domaine; elle est de 8,4 kcal/mole. Ce domaine n'accuse aucune discontinuité de fréquence au passage liquide-solide. En outre, Arnoult et ses collaborateurs prévoient l'existence d'un troisième domaine à très haute fréquence.

L'interprétation que nous proposons est la suivante : le premier domaine (basses fréquences) serait dû à l'inversion  $\varepsilon \rightleftharpoons \chi$ , l'état activé étant une forme flexible allongée. La valeur de  $\Delta E$ , ainsi que le fait que cette énergie reste pratiquement invariable à la fusion et dans la phase haute température métastable au-dessous du point de transition de  $-10^\circ\text{C}$  (mesures de Crowe et Smyth) rend cette hypothèse plausible.

En ce qui concerne le second domaine (hautes fréquences), nous remarquons que l'énergie d'activation correspondante est très exactement

la même que pour la plupart des alcools aliphatiques de  $C_4$  à  $C_8$  <sup>(8)</sup>. Nous pensons donc que le mécanisme moléculaire sous-jacent doit être de même origine et qu'il s'agit par conséquent dans ce cas de la destruction du complexe microcristallin par rupture des liaisons hydrogène <sup>(9)</sup>. Ce mécanisme semble subsister dans le cyclohexanol à l'état solide, probablement jusqu'à la transition à  $-10^\circ C$ .

Si l'on admet cette interprétation, le troisième domaine (très hautes fréquences) pourrait alors être dû à la rotation gênée de la molécule libre, c'est-à-dire à la rotation de la molécule momentanément libérée du complexe.

Ajoutons encore qu'un examen rapide du matériel expérimental existant pour d'autres dérivés monosubstitués du cyclohexane semble indiquer que tous ces composés possèdent au moins deux domaines de dispersion diélectriques, dont l'un correspond à l'inversion  $\varepsilon \rightleftharpoons \chi$  et l'autre à la rotation gênée de la molécule entière.

<sup>(1)</sup> *J. Phys. Rad.*, **15**, 1954, p. 650.

<sup>(2)</sup> *Z. Phys.*, **145**, 1956, p. 184.

<sup>(3)</sup> C. W. BECKETT, K. S. PITZER et R. SPITZER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 1947, p. 2488.

<sup>(4)</sup> P. HAZEBROEK et L. J. OOSTERHOFF, *Disc. Farad. Soc.*, **10**, 1951, p. 87.

<sup>(5)</sup> R. ARNOULT, A. LEBRUN et C. BOULLET, *Arch. Sc.*, **9**, 1956; *C. R. du 5<sup>e</sup> Colloque Ampère*, Genève, 1956, p. 44.

<sup>(6)</sup> L. REINISCH, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 50 et 564.

<sup>(7)</sup> R. W. GROWE et C. P. SMYTH, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1951, p. 5406.

<sup>(8)</sup> C. BROU, M. MAGAT et L. REINISCH, *Koll. Zt.*, **134**, 1953, p. 101.

<sup>(9)</sup> E. BAUER, *Cahiers Phys.*, 1944, n° 20, p. 1 et n° 21, p. 21.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Observation de relaxation diélectrique et de déplacements de la température de transition dans le sulfate d'ammonium.*

Note (\*) de MM. **SERGE LE MONTAGNER** et **ANDRÉ LE TRAON**, transmise par M. Jean Cabannes.

Des mesures de la constante diélectrique en fonction de la température montrent une dépendance marquée de la température du point de transition suivant l'atmosphère sous laquelle on opère. L'énergie d'activation de la phase de basse température est de l'ordre de 1,8 eV confirmant une hypothèse formulée précédemment par les auteurs et en rapport probable avec la ferroélectricité de cette phase.

Dans un précédent travail <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup> nous admettions l'existence de phénomènes de relaxation dipolaire distincts dans les deux phases de sulfate d'ammonium et expliquions ainsi les résultats différents obtenus par divers auteurs suivant les conditions expérimentales utilisées. Pour cela nous supposions que l'énergie d'activation de la phase 2 de basse température est supérieure à celle de la phase 1 de haute température. Nous donnons ci-dessous



quelques résultats expérimentaux précisant un ordre de grandeur pour cette énergie dans la phase 2 et *expliquant par surcroît les divergences entre les températures des points de transition* signalées par les auteurs précédents.

Pour mesurer l'énergie d'activation dans la phase 2 en déterminant des points dans un diagramme  $\log \nu$ ,  $1/T$  (<sup>3</sup>) il nous fallait opérer à des fréquences suffisamment basses pour que le maximum d'absorption dipolaire Debye (A. D. D.) ait lieu à des températures inférieures à celle du point de transition. Gênés par la conductibilité ionique, nous avons dû opérer sous un vide

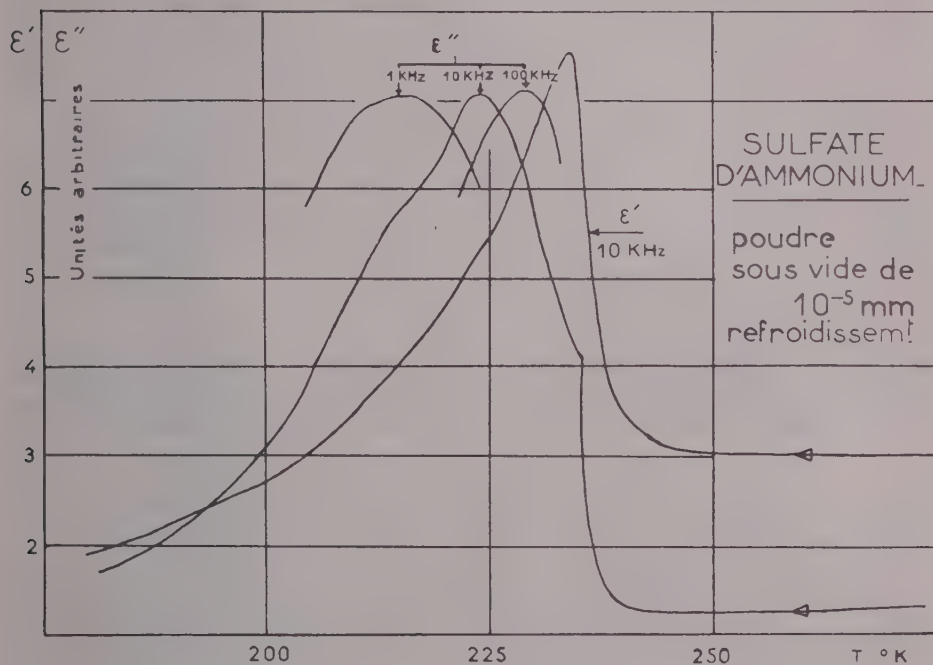


Fig. 1.

élevé d'environ  $10^{-5}$  Tor. Un phénomène nouveau nous est alors apparu : dans ces conditions, la température  $T_0$  de transition du sulfate d'ammonium est augmentée et passe de 224 à 240°K environ. (Valeurs moyennes de 237° au refroidissement et 243° au réchauffement pour des vitesses de variation thermique de l'ordre de 15° par heure.) Ce résultat obtenu sur un produit en poudre confirme les températures des points de transition observés par Bayley (<sup>4</sup>) (produit en poudre sous  $10^{-4}$  Tor) et par Kamiyoshi (<sup>5</sup>) (monocrystal, pression non précisée) et explique le désaccord qui subsistait entre ces mesures d'une part, celles de Guillien (<sup>6</sup>) et les nôtres (<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>) d'autre part. Il a, de plus, dans le cadre de ce travail, une conséquence heureuse en permettant l'extension de nos mesures diélectriques dans la phase 2, à de plus hautes fréquences.

Nous supposons naturellement que ce phénomène n'agit pas sur le mécanisme interne d'A. D. D. : il semble bien en effet que cette variation de température soit due à des phénomènes superficiels d'adsorption d'eau comme l'ont observé sur d'autres corps Forestier et Kiehl (<sup>7</sup>). La « véritable » température de transition serait voisine de 240°K abaissée à 224° par ces traces d'eau.

Nos mesures sur le produit désorbé se sont étendues de 200 Hz à 10 MHz. Nous donnons (fig. 1) une courbe typique de variation de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  obtenue au refroidissement à 10 kHz, ainsi que les maxima des courbes  $\epsilon''$  pour 1 et

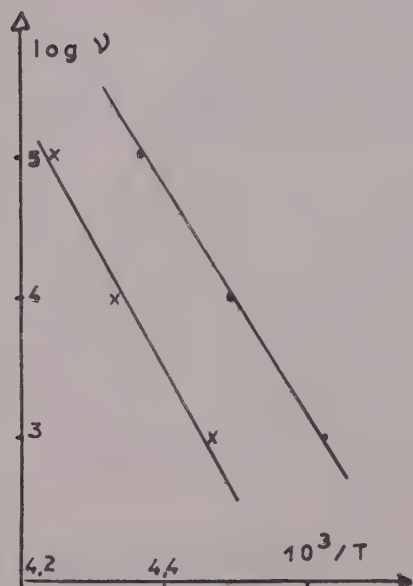


Fig. 2.

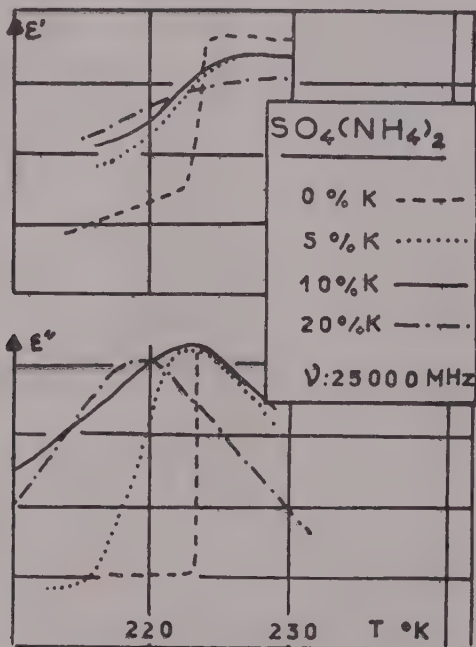


Fig. 3.

100 KHz. La transition est marquée vers 235°K tant sur  $\epsilon'$  que  $\epsilon''$ . L'essentiel de nos mesures est résumé sur la figure 2 où les croix sont relatives aux valeurs relevées au réchauffement et les cercles à celles prises au refroidissement. L'énergie d'activation est la même, de l'ordre de  $1,8 \pm 0,2$  eV.

Cette valeur très grande de l'énergie d'activation est en faveur de notre hypothèse et est probablement liée à l'état ferroélectrique de cette phase qui vient d'être mis en évidence par Mathias et Remeika (<sup>8</sup>).

Nous avons également essayé de mesurer l'énergie d'activation pour la phase I de haute température. Le problème est l'inverse du précédent : il faut étudier les bandes d'A. D. D. au-dessus de  $T_0$ , donc opérer à fréquence très élevée ou, s'il est possible, abaisser la température de transition. Comme le maximum d'A. D. D. n'apparaît pas encore à 25 000 MHz pour le produit non

désorbé (transition à 224° K) nous avons tenté d'abaisser cette température par adjonction d'un cation étranger, en l'occurrence le potassium (les deux sulfates syncristallisent en effet et  $\text{SO}_4\text{K}_2$  ne présente ni transition de phase, ni relaxation dipolaire dans la région considérée). Malheureusement, les courbes obtenues en ondes centimétriques (*fig. 3*) n'ont pu être étendues aux plus basses fréquences, en raison d'une conductivité ionique très élevée rendant impossible actuellement la mesure précise de l'énergie d'activation dans la phase 1.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> octobre 1956.

(<sup>1</sup>) *Arch. Sc. Genève*, 9, 1956, p. 16.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1804.

(<sup>3</sup>) *Cahiers Physique*, 67, 1956, p. 19.

(<sup>4</sup>) *Trans. Faraday Soc.*, 47, 1951, p. 518.

(<sup>5</sup>) *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 756.

(<sup>6</sup>) *Ann. Phys.*, 17, 1942, p. 334; *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 980.

(<sup>7</sup>) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2289.

(<sup>8</sup>) *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 262.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la mise en évidence de la polygonisation du fer par la méthode du contraste de phase interférentiel*. Note de MM. **GEORGES CIZERON** et **PIERRE COULOMB**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'observation d'une surface polie électrolytiquement par la méthode du contraste de phase interférentiel permet de révéler des sous-joints de polygonisation dans des fers de différentes puretés ayant subi divers traitements; les images données par les méthodes microscopiques classiques sont beaucoup moins complètes.

La mise en évidence micrographique de la polygonisation dans le fer se heurte à des difficultés d'autant plus grandes que le métal est plus pur (<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>). Ces difficultés peuvent être comparées à celles que l'on rencontre pour des métaux raffinés comme l'aluminium où la révélation des sous-joints de polygonisation par le réactif aux figures de corrosion nécessite la concentration de certaines impuretés dans les sous-joints (<sup>3</sup>). C'est pourquoi différents auteurs ont préconisé une attaque plus ou moins prolongée soit dans l'acide picrique alcoolique à 3 % (<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), soit dans le mélange nital-picral (<sup>4</sup>),

Nous proposons dans cette Note une méthode d'observation plus rapide et plus sensible qui peut être appliquée aux fers de toutes origines, quelle que soit leur pureté. Elle est basée sur l'emploi de la méthode du contraste interférentiel de Nomarski (<sup>5</sup>) qui a été récemment utilisée par P. A. Jacquet (<sup>6</sup>) pour définir les conditions optima du polissage électrolytique



du cuivre et des laitons dans l'état recristallisé, et pour révéler les modifications de structure submicroscopique apportées par la fatigue.

L'échantillon de 4 cm<sup>2</sup> de surface environ est, après un polissage mécanique soigné, poli électrolytiquement dans le bain acétoperchlorique de Jacquet sous une tension de 40 V (durée : 1 à 5 mn). Après polissage, la surface est observée directement à l'aide de l'objectif de Nomarski; outre les joints de grains, on peut alors déceler aisément des sous-joints invisibles ou très difficiles à discerner par les méthodes microscopiques classiques. Ces sous-joints présentent les caractères bien connus : ils ont un contour plus ou moins sinueux, ils s'arrêtent sur les joints intergranulaires sans provoquer d'anomalie de leur tracé. Nous avons vérifié en outre que les images obtenues par cette technique coïncidaient exactement avec celles développées par l'attaque prolongée au « picral » <sup>(7)</sup> (*fig. 1 et 2*).

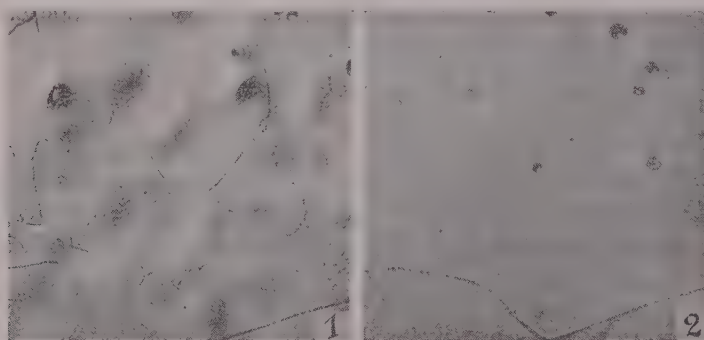


Fig. 1. — Fer ex-carbonyle comprimé, recuit, laminé de 80% et recuit 200 h à 890° (objectif de Nomarski, G = 600).

Fig. 2. — Même plage en lumière normale après attaque de 15 mn au picral 3% (G = 600).

Nous donnerons seulement quelques exemples de l'application de cette méthode à quatre fers de différentes puretés, ayant subi deux sortes de traitements :

a. Recrystallisation primaire après un fort laminage à froid (environ 80 %) suivi d'un recuit de durée variable en haut de la phase  $\alpha$ ;

b. Passage unique ou répété du point de transformation  $A_3$  d'une structure recristallisée stabilisée au préalable par un traitement prolongé en phase  $\alpha$ .

Pour les traitements du premier type, les trois fers les plus purs présentent une structure primaire à grains fins tous polygonisés (*fig. 1 et 3*). Les sous-joints sont visibles après 6 h de recuit pour les fers A et B; il faut attendre plus de 100 h pour le fer C <sup>(8)</sup>. Ce fait confirme les observations de J. Talbot, C. de Beaulieu et G. Chaudron <sup>(9)</sup> : l'aptitude à la polygonisation du fer est d'autant plus grande que sa pureté est plus élevée.

Dans le second type de traitement, un seul passage du point de transformation  $A_3$  permet de développer aussitôt la polygonisation sur tous les fers étudiés <sup>(10)</sup>. Les sous-joints se multiplient si l'on augmente le nombre des passages. La figure 4 montre que la largeur des sous-joints mis en

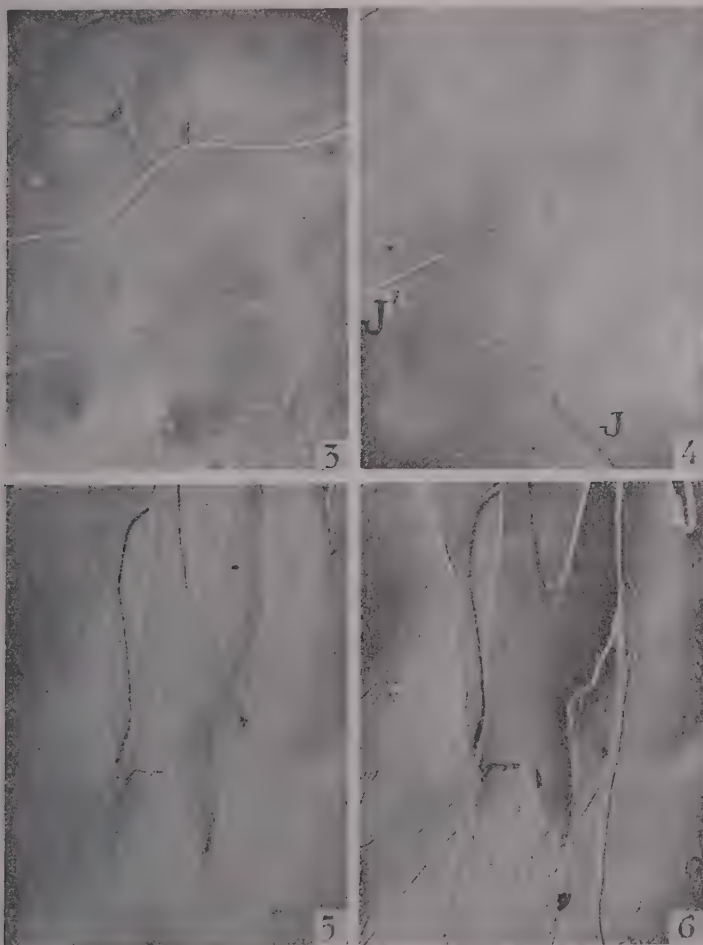


Fig. 3. — Fer A laminé de 70% et recuit 100 h à  $890^\circ$  (objectif de Nomarski,  $G = 600$ ).

Fig. 4. — Fer A après 350 passages du point  $A_3$  (objectif de Nomarski,  $G = 600$ )  
(JJ' est un joint de grain).

Fig. 5. — Fer B laminé de 70% et ayant subi 10 cycles (montée en température de 20 à  $930^\circ$  et refroidissement à vitesse constante de  $150^\circ/\text{h}$ ) (objectif de Nomarski,  $G = 150$ ).

Fig. 6. — Même plage après recuit de 10 h à  $800^\circ$  sous hydrogène (objectif de Nomarski,  $G = 150$ ).

évidence par le contraste interférentiel est très différente vraisemblablement en raison de la désorientation variable des sous-grains contigus.

Il faut signaler enfin que l'on peut renforcer les images obtenues au

contraste interférentiel par une brève attaque au « picral », qui à elle seule ne suffirait pas à révéler les sous-joints à l'examen en lumière normale, ou par un court recuit sous hydrogène en haut de la phase  $\alpha$  de l'échantillon poli, recuit qui provoque une attaque thermique à la fois des joints et des sous-joints (*fig. 5 et 6*). Ce traitement ne peut s'appliquer évidemment qu'à une structure polygonisée stable.

Nous nous proposons ultérieurement de définir la limite de sensibilité de la méthode du contraste interférentiel dans la révélation des structures polygonisées à faible désorientation par comparaison des méthodes micrographiques et radiocristallographiques.

(<sup>1</sup>) J. TALBOT, *Thèse*, Paris, 1955.

(<sup>2</sup>) C. DE BEAULIEU, *Thèse*, Paris, 1955.

(<sup>3</sup>) G. WYON et P. LACOMBE, *Defects in crystalline solids*, University of Bristol conference, July 1954, Physical Society, London, 1955.

(<sup>4</sup>) P. SAMUEL et A. G. QUARRELL, *Journal of Iron and Steel Institute*, **182**, 1956, p. 20.

(<sup>5</sup>) G. NOMARSKI et A. R. WEILL, *Revue de Métallurgie*, **52**, 1955, p. 121.

(<sup>6</sup>) *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 798; **242**, 1956, p. 1990.

(<sup>7</sup>) Solution à 3 % d'acide picrique dans l'alcool éthylique.

(<sup>8</sup>) A. Fer pur préparé au B. I. S. R. A. (C = 0,0028 %, O<sub>2</sub> = 0,002 %);

B. Fer préparé par le Professeur Fast à Eindhoven (C et O<sub>2</sub> < 0,001 %);

C. Fer préparé par frittage à partir de poudre ex-carbonyl (C = 0,005 %, O<sub>2</sub> = 0,10 %);

D. Fer Armco recuit dans l'hydrogène (C = 0,02 %, O<sub>2</sub> = 0,013 %).

(<sup>9</sup>) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 818.

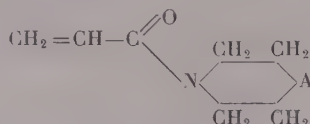
(<sup>10</sup>) P. LEHR, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1172.

#### CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur quelques polyacrylamides.*

Note de MM. **JACQUES PARROD** et **JEAN ELLÈS**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Les acrylamides dérivés de la pipéridine, de la morpholine ou de la thiomorpholine se polymérisent facilement, contrairement à leurs homologues méthacrylamides. Les polymères obtenus présentent des différences remarquables dans leurs solubilités respectives.

En vue de comparer leurs propriétés physicochimiques, nous avons cherché à provoquer la polymérisation des méthacrylamides bisubstitués sur l'azote, décrits par Paul Bieber (<sup>1</sup>), mais cela sans succès. Par contre les acrylamides se polymérisent facilement. Ceux que nous avons utilisés dérivent de bases cycliques saturées; ils ont pour formule



où A représente CH<sub>2</sub> (pipéridide), ou O (morpholide), ou S (thiomorpholide).



La méthode de préparation la plus satisfaisante de ces amides consiste à verser goutte à goutte, en agitant, 1 mol-g de l'amine cyclique, mélangée à 1 mol-g de triéthylamine, dans une solution benzénique à 20 % du chlorure d'acide. Pendant toute la durée de la réaction, la température est maintenue au-dessous de 15°. Après filtration du chlorure de triéthylammonium, l'amide éthylénique est séparé par distillation dans le vide.

Souvent, on isole ainsi en même temps un produit secondaire, résultant de l'addition de l'amine sur la fonction éthylénique.

Cette dernière réaction est réversible à 150°, ce qui permet de récupérer une certaine quantité d'amide non saturé, par simple chauffage.

Les composés suivants sont originaux, ou tout au moins, leurs constantes physiques n'ont pas été données.

— *Pipéridide acrylique*.  $C_8H_{13}ON$ ,  $E_{15}$  114°;  $n_D^{20}$  1,5600;  $d_4^{20}$  1,0226; Rdt 40,44 (calculé 40,43).

— *Morpholide acrylique*.  $C_7H_{11}O_2N$ ,  $E_{16}$  135°;  $n_D^{20}$  1,5080;  $d_4^{20}$  1,1145.

— *Thiomorpholide acrylique*.  $C_7H_{11}ONS$ ,  $E_{13}$  150°;  $n_D^{20}$  1,5602;  $d_4^{20}$  1,1651; Rdt 43,61 (calculé 43,58).

— *Pipéridide  $\beta$ -pipéridino-acrylique*.  $C_{13}H_{24}ON_2$ , aiguilles blanches, F 45°;  $E_6$  150-155°.

— *Diéthylamide méthacrylique*.  $C_8H_{15}ON$ ,  $E_{14}$  88°;  $n_D^{20}$  1,4558;  $d_4^{20}$  0,9064.

— *Morpholide méthacrylique*.  $C_8H_{13}O_2N$ ,  $E_{15}$  125°;  $n_D^{20}$  1,4898;  $d_4^{20}$  1,0714; Rdt 41,81 (calculé 41,95).

Parmi les matières premières nécessaires à ces synthèses, la thiomorpholine a été obtenue avec un rendement de 40 % en abandonnant 8 jours à 18° une solution hydroalcoolique de sulfure de sodium et de 2.2'-dichlorodiéthylamine, tandis que si l'on opère à l'ébullition suivant les indications de Cymermann-Craig et M. E. Tate (<sup>2</sup>), les résultats sont décevants.

Les acrylamides se polymérisent par simple chauffage, sous l'influence de la lumière ultraviolette ou de divers types de promoteurs engendrant des radicaux libres. Le procédé que nous avons choisi consiste à porter à 50-60°, pendant 8 h environ, une solution à 40 % du monomère dans la diméthylformamide à laquelle on a ajouté 0,5 % d'azoisobutyronitrile. Les produits obtenus sont ensuite fractionnés, en les précipitant de leur solution dans la diméthylformamide par l'eau (polypipéridide) ou par l'alcool méthylique (polymorpholide, polythiomorpholide).

Comparés aux spectres d'absorption infrarouge des monomères, ceux des polymères sont caractérisés par la disparition de la bande correspondant à la double liaison éthylénique ( $\lambda_{\max} = 6^{\mu}, 15$ ), et par un certain élargissement de celle qui est due au groupe CO ( $\lambda_{\max} = 6^{\mu}, 02$ ).

Les caractères de solubilité des polyacrylamides, déterminés à la température ordinaire sur des échantillons de viscosité intrinsèque de 40 environ (concentration en grammes par centimètre cube), sont très nettement tranchés.

Ces substances se dissolvent dans le chloroforme, la diméthylformamide, leur propre monomère; elles sont insolubles dans le méthanol ou l'acétone. L'eau, le benzène et le toluène se montrent plus spécifiques, ainsi qu'il ressort du tableau ci-dessous (+ soluble, — insoluble).

Solvant.	Eau.	Benzène.	Toluène.
Polypipéridide.....	—	+	+
Polymorpholide.....	+	—	—
Polythiomorpholide.....	—	—	—

Très remarquable est l'influence décisive de la substitution d'un O ou d'un S à un groupe  $\text{CH}_2$  dans le cycle azoté.

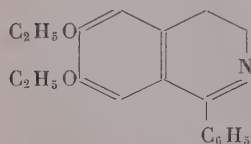
(<sup>1</sup>) *Ann. Chim.*, [12], 9, 1954, p. 674-709.

(<sup>2</sup>) *Chemistry and Industry*, (1954), p. 1455.

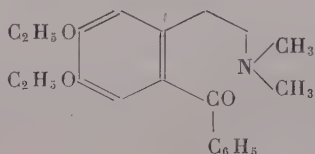
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du formol et de l'acide formique sur la phényl-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine*. Note de M. **JEAN GARDENT**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le cycle azoté de la phényl-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine est ouvert par action du formol et de l'acide formique. On obtient ainsi une base cétonique N-diméthylée. Cette réaction objective le caractère cétiminique de la double liaison en 1.2 des dihydroisoquinoléines.

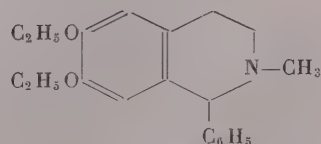
Nous avons à plusieurs reprises mis en évidence le caractère cétonique du carbone-1 des dihydroisoquinoléines substituées en 1. 1° Ce caractère se trouve confirmé par l'étude de la réaction du formol et de l'acide formique sur la phényl-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine (I). Sous l'action conjuguée de ces deux réactifs, dans des conditions convenables, on observe une ouverture du cycle azoté de la dihydroisoquinoléine conduisant à l'obtention d'une base cétonique N-diméthylée (II).



(I)



(II)



(III)

Cette réaction ne peut être réalisée qu'en présence d'un catalyseur qui peut être soit la diéthylamine, soit le formiate de sodium, les conditions de la réaction étant d'ailleurs différentes selon le produit utilisé. Avec la diéthylamine, la présence d'une certaine quantité d'eau est nécessaire. En pratique, nous avons opéré avec la solution de formol du commerce. Par contre lors-

qu'on utilise le formiate de sodium, la présence d'eau n'est plus indispensable et l'on peut employer du trioxyméthylène sec. Dans les deux cas la réaction nécessite pour être totale un chauffage à reflux prolongé (15 à 20 h). La base issue de la réaction est purifiée par l'intermédiaire de son chlorhydrate facilement cristallisé dans le mélange méthanol-éther. Cette base peut encore être obtenue en traitant par le formol et l'acide formique dans les mêmes conditions que précédemment l'iodométhylate de phényl-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine. Les données analytiques concernant la base et son chlorhydrate, l'obtention aisée de l'oxime correspondantes, le fait qu'elle puisse être préparée indifféremment à partir de la dihydroisoquinoléine ou de l'iodométhylate correspondant, permettent de lui attribuer la formule (II).

Comme on pouvait s'y attendre en raison du caractère aromatique de son cycle azoté, la phényl-1 diéthoxy-6.7 isoquinoléine vraie, ou l'iodométhylate correspondant, ne sont pas attaqués par action du formol et de l'acide formique. Ces réactifs agissant sur la phényl-1 diéthoxy-6.7 tétrahydroisoquinoléine soit en l'absence, soit en présence de diéthylamine, provoquent comme prévu la N-méthylation de celle-ci. Le chlorhydrate de N-méthyl phényl-1 diéthoxy-6.7 tétrahydroisoquinoléine (III) obtenu est identique à celui préparé par réduction de l'iodométhylate de phényl-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine par le borohydrure de sodium.

*N-diméthyl (benzoyl-2 diéthoxy-3.4) phénéthylamine (II).* — Cristaux incolores, légèrement solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et les solvants organiques F 58-59°.  $C_{21}H_{27}O_3N$ , calculé %, C 73,87; H 7,92; N 4,10; trouvé %, C 73,77; H 8,14; N 4,06.

*Chlorhydrate de (II).* — Cristaux incolores solubles dans l'eau et l'alcool, peu solubles dans l'acétone. F 120-122°.  $C_{21}H_{27}O_3N, ClH$ , calculé %, Cl 9,38; trouvé %, Cl 9,40.

*Oxime de (II).* — Cristaux incolores solubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, solubles dans l'alcool. F 125-126°.  $C_{21}H_{28}O_3N_2$ , calculé %, C 70,70; H 7,92; N 7,86; trouvé %, C 70,66; H 7,88; N 7,99.

*Chlorhydrate de l'oxime de (II).* — Cristaux incolores assez peu solubles dans l'eau, facilement relargables par  $ClH$ , peu solubles dans l'acétone, solubles dans l'alcool. F 225-227°, calculé %, Cl 9,02; trouvé %, Cl 9,09.

*Chlorhydrate de N-méthyl phényl-1 diéthoxy-6.7 tétrahydroisoquinoléine (III).* — Cristaux incolores, assez solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. F 172-174°.  $C_{20}H_{25}O_2N$ ,  $ClH$ , calculé %, Cl 10,19; trouvé %, Cl 9,92. La base correspondante est huileuse, insoluble dans l'eau, soluble dans les solvants organiques.

(<sup>1</sup>) J. GARDENT et V. HARLAY, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 754; J. GARDENT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1334.



RADIOGÉOLOGIE. — *Présence d'uranium dans quelques gîtes de manganèse dans les Vosges méridionales et centrales.* Note (\*) de M. **GEORGES JURAIN**, présentée par M. René Perrin.

Exposé de résultats sur la recherche et le dosage des traces d'uranium dans quelques gîtes vosgiens de manganèse. Il semble ici que les phénomènes colloïdaux ont joué un rôle important dans la concentration des traces d'uranium.

Poursuivant nos travaux entrepris dans le cadre d'un contrat de recherches avec le Commissariat à l'Énergie atomique, nous avons relevé certaines anomalies de radioactivité  $\gamma$  sur quelques gîtes de manganèse des Vosges méridionales et centrales.

La recherche et le dosage des traces d'uranium montrent que l'on peut attribuer cette activité  $\gamma$  à l'uranium présent, et non, comme nous l'avions pensé primitivement, au radium accompagnant le baryum des minéraux oxydés du manganèse, psilomélanes barytifères (romanéchite, hollandite, collophanite, coronadite) constantes dans ces gîtes.

*Les faits :* 1° *Saphoz près Faucogney (Haute-Saône).* — La teneur en uranium s'échelonne pour le minerai de manganèse (psilomélane) de  $45,75 \pm 4,5$  à  $64 \pm 6,4$  p.p.m.; pour les carbonates complexes, ankérites manganésifères,  $17 \pm 1,7$  p.p.m. tandis que la calcédoine et le quartz associés au gîte montrent une teneur de  $192 \pm 19$  p.p.m.

2° *Lieu dit La Fonderie près Servance (Haute-Saône).* — L'oxyde de manganèse est du type terreux (« Wad »); il donne une teneur de  $61 \pm 6,1$  p.p.m. alors que la calcédoine n'a qu'une faible teneur,  $0,66 \pm 0,6$  p.p.m.

Le quartz à empreinte de fluorine révèle  $16 \pm 1,6$  p.p.m., tandis que la diallogite  $0,95 \pm 0,9$  p.p.m.

3° *Vallée de Lyris près Gérardmer (Vosges) (1).* — Le minerai (acérédèse, psilomélane) montre des teneurs variant de  $53 \pm 5,3$  à  $108 \pm 10,8$  p.p.m.; par contre le granite proche du filon possède une teneur normale  $3,75 \pm 0,37$  p.p.m.; le quartz filonien légèrement enfumé avec calcédoine a une teneur de  $9,5 \pm 0,95$  p.p.m.

4° *Hameau du Repas près Wisembach (Vosges).* — La teneur du minerai (pyrolusite) varie de  $12,5 \pm 1,2$  à  $58 \pm 5,8$  p.p.m.

*Analyse des faits :* Nous nous trouvons donc ici en présence d'une concentration en uranium, les teneurs dépassant nettement la teneur géochimique moyenne (selon Clarke pour l'uranium, 4 p.p.m.).

Ces teneurs sont sensiblement plus élevées que celles reconnues par F. Kircheimer (2) en Forêt-Noire (le cas de Rappenloch près Eisenbech, 800 p.p.m., excepté).

Nous n'avons pas trouvé de minéraux figurés d'uranium, alors que

l'autunite et la chalcolite (phosphate calcique et cuivrique d'uranyle) ont été signalées par S. Faisi <sup>(\*)</sup> dans le gîte de Eisenbach.

Il semble bon cependant de signaler que le cuivre se trouve quelquefois en quantité très peu importante à Saphoz et à La Fonderie.

L'étude par plaques photographiques pour usages nucléaires <sup>(2)</sup> a révélé un caractère commun aux quatre gîtes : la dispersion de l'uranium est régulière dans les oxydes de manganèse constituant le minerai.

*Essai d'interprétation.* — Dans le cas de Saphoz, l'analyse chimique et la méthode photographique ont montré une concentration plus importante de l'uranium dans la calcédoine. Cette concentration pourrait s'expliquer ainsi : Le gîte de Saphoz est une conséquence du remaniement de la forme profonde du gîte constitué essentiellement de carbonates complexes du type ankérite manganésifère associé au quartz filonien. Il y aurait eu concentration dans les gels d'oxyde de manganèse, et possibilité d'adsorption de l'uranium (en solution acide vraisemblablement) par la silice colloïdale. Les gîtes de La Fonderie et de la vallée de Lyris présentent seulement une dispersion régulière dans les oxydes demanganèse. Le rôle de la silice colloïdale semble plus discret.

Quant au gîte du hameau du Repas, cette adsorption sur des gels d'oxyde semble plausible. En effet, le gîte paraît lié à un filon de microgranite. Nous n'en avons pas encore entrepris l'étude, mais quelques renseignements ont été recueillis sur un filon de microgranite voisin (953 900 — 72 940 Lambert). Une activité  $\gamma$  assez importante a été enregistrée (125 c/s au compteur à scintillation). L'analyse chimique révèle  $12,5 \pm 1,2$  p.p.m. d'uranium et l'étude aux plaques nucléaires donne une teneur de  $62,75 \pm 6,2$  p. p. m. de thorium.

*Conclusion.* — Si ces concentrations d'uranium n'ont dans l'immédiat aucune valeur économique (notons cependant que dans le traitement acide des minerais à faible teneur en uranium du Transvaal, des quantités importantes de manganèse sont nécessaires, il y aurait donc réalisation d'un apport d'uranium par le minerai de manganèse, augmentant le taux d'uranium récupéré), elles permettent de compléter les propriétés géochimiques de l'uranium. Dans le cas exposé les phénomènes colloïdaux semblent avoir joué un rôle prépondérant.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> octobre 1956.

(1) Une activité de 64 ions/cm<sup>2</sup>/s, avait été relevée sur la rive droite de la vallée de Lyris (430 010 — 139 660 Lambert) par M. J. P. Rothé. Au début de nos travaux nous ignorions cette anomalie qui alors n'avait pas été expliquée. Nos échantillons ont été prélevés sur la rive gauche au point (429 500 — 139 720 Lambert).

(2) *Abhandlungen des Geologischen Landesamtes in Baden-Württemberg*, 1, 1953, p. 34-60.

(3) *Neues Jahrbuch Mineralogie Abhandlungen*, 83, 1951, p. 130-131.

(4) R. COPPENS, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 175.

RADIOGÉOLOGIE. — *Sur la radioactivité des « coquins » phosphatés des sables verts albiens de la carrière du plateau de Vassincourt (Meuse).*

Note (\*) de MM. **RENÉ COPPENS** et **YVES COPPENS**, présentée par M. René Perrin.

Les « coquins » de la carrière de Vassincourt contiennent de l'uranium en équilibre avec ses dérivés, mais pas de thorium. Les teneurs en uranium varient de 20 à 200 p.p.m. L'uranium se trouve dans la matière phosphatée à l'état diffus, mais avec des concentrations variables à l'intérieur même d'un coquin. Il ne peut donc y avoir proportionnalité absolue entre les teneurs en  $P_2O_5$  et en uranium.

La radioactivité relativement élevée des phosphates est connue et a déjà fait l'objet de quelques publications, mais les données sur les phosphates métropolitains français sont rares.

Les phosphates qui font l'objet de cette étude proviennent de la ceinture albiennaise orientale du bassin de Paris. Ils se présentent sous la forme de nodules subarrondis gris ou bruns verdâtres dont le diamètre varie de 3 à 10 cm. Répartis en deux lits de 15 cm de puissance moyenne, ils se trouvent surtout dans la partie inférieure des sables verts glauconieux ou dans les argiles du gault.

Ces nodules isolés (ou coquins) ou agglomérés en « crassins » de 50 cm de diamètre firent l'objet d'actives exploitations de la moitié du siècle dernier à 1925 environ.

L'étude suivante porte sur 12 coquins prélevés dans la carrière du plateau de Vassincourt (Meuse) au niveau des sables verts sur une distance inférieure à 50 m.

La radioactivité a été mesurée par la plaque nucléaire et par fluorimétrie, la teneur en  $P_2O_5$  total par la méthode classique utilisée dans l'industrie sidérurgique. Les résultats obtenus sont les suivants :

Échantillon.	Teneur en uranium (en p. p. m.).		Teneur en $P_2O_5$ total (%)
	Plaque nucléaire.	Fluorimétrie.	
P 1.....	60	56,5	10,8
P 2.....	30,8	29,8	23,1
P 3.....	31,36	34,3	19,8
P 4.....	34,58	34,3	19,20
P 5.....	18,76	20,3	19,40
P 6.....	28,98	29,0	18,10
P 7.....	25,2	24,3	17,67
P 8.....	24,78	26,2	24,57
P 9.....	29,12	30,3	22,08
P 10.....	210	198	29,01
P 11.....	53,76	56,0	21,14
P 12.....	29,12	28,8	23,34

L'examen de ces résultats montre que la teneur en  $P_2O_5$  total correspond à celle donnée par différents auteurs pour des phosphates de même origine.

Au point de vue radioactivité, on peut noter les écarts très grands entre les teneurs en uranium des différents échantillons. Alors que la plupart d'entre eux ont une teneur voisine de 20 à 30 p.p.m., les n<sup>os</sup> 1 et 11 atteignent 55 p.p.m., et le n<sup>o</sup> 10 200 p.p.m. Il est donc nécessaire pour rendre compte de la radioactivité des nodules phosphatés d'étudier un certain nombre d'échantillons.

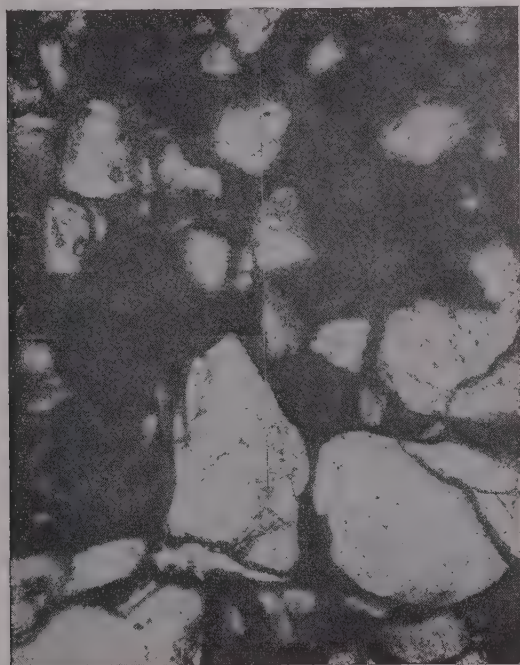


Fig. 1. — Photographie de la plaque mince.

On peut encore noter que si la fluorimétrie donne directement la teneur en uranium, les plaques nucléaires donnent le nombre de rayons  $\alpha$  émis par l'échantillon et permettent d'évaluer la teneur en uranium en admettant l'équilibre entre l'uranium et ses dérivés et l'absence de thorium. La très bonne correspondance entre les résultats photographiques et fluorimétriques montre donc que l'uranium est en équilibre radioactif avec ses dérivés et qu'il n'y a pas de thorium. D'ailleurs l'examen des longueurs des trajectoires  $\alpha$  ne nous a pas permis de reconnaître une seule trajectoire longue du thorium C'.



Les échantillons pulvérisés nous ont montré une répartition régulière de la radioactivité. Pour obtenir plus de précision à ce sujet, nous avons taillé, au centre d'un nodule, une lame mince qui montre des grains de quartz roulés et des grains de glauconie dans un ciment de matière phosphatée. L'autoradiographie de cette plaque mince montre que la radioactivité provient uniquement de la matière phosphatée. L'uranium s'y trouve à l'état diffus, mais la répartition n'est pas régulière en ce sens que certaines parties du coquin contiennent des matières phosphatées

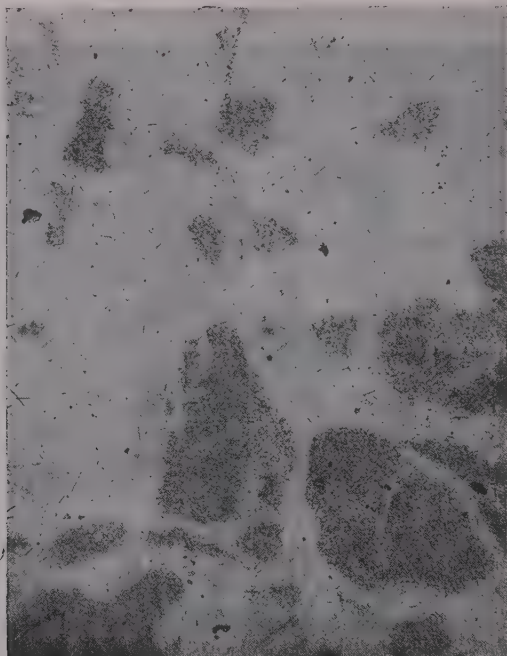


Fig. 2. — La plaque nucléaire, légèrement éclairée à travers la plaque mince montre en sombre le négatif des grains de quartz, ce qui permet un repérage précis. Les  $\alpha$  proviennent de la matière phosphatée.

plus actives que d'autres. Le nombre moyen de rayons  $\alpha$  par champ de microscope passe par exemple de 7,42 à 0,98, ce qui peut correspondre à des teneurs en uranium variant de 100 à 12 p.p.m., ces valeurs n'étant bien entendu que des ordres de grandeur.

Il résulte de ce qui précède que si, d'une manière générale, on observe parfois une certaine proportionnalité entre les teneurs en uranium et en  $P_2O_5$ , cette relation ne peut être parfaite.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> octobre 1956.

PÉDOLOGIE. — *Sur l'adsorption d'anions oxaliques par la montmorillonite.*

Note de M. **RAYMOND WEY** et M<sup>me</sup> **GERMAINE YVERNAULT**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Poursuivant l'étude de l'adsorption des anions par les argiles commencée par l'un d'entre nous avec les anions phosphoriques (<sup>1</sup>), nous avons déterminé les conditions de rétention des anions oxaliques par la montmorillonite. Cet ion organique est fréquemment utilisé pour stabiliser les suspensions des argiles du sol [méthode internationale préconisée pour l'analyse mécanique des sols (<sup>2</sup>)].

La méthode générale employée est celle décrite dans notre précédent travail (<sup>1</sup>). Elle consiste à déterminer la quantité d'oxalate fixé en fonction du pH de la solution.

La montmorillonite-H utilisée était purifiée par électrodialyse. Elle était mise au contact pendant 30 mn avec une solution dont la concentration initiale était toujours la même : 0,5 % de montmorillonite-H, 0,015 N en NaCl et  $5 \cdot 10^{-4}$  N en  $C_2O_4Na_2$ . On faisait varier uniquement le pH par addition de HCl ou de NaOH.

Les ions oxalates ont été dosés par le permanganate en milieu acide; cette méthode classique a été adaptée aux faibles concentrations utilisées de manière à doser  $2 \cdot 10^{-2}$  méquiv-g à  $\pm 2\%$  près.

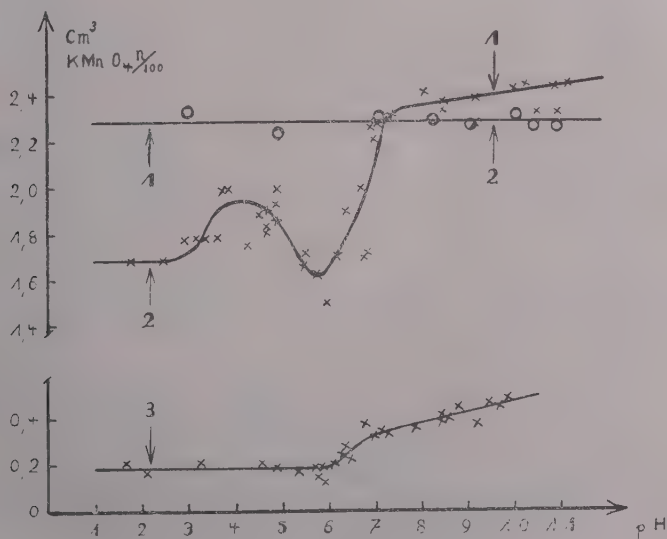


Fig. 1.

Les résultats obtenus sont représentés sur le graphique 1 :

— la droite horizontale (1), d'ordonnée 2,3 représente le volume de per-

manganate 0,01*n* utilisé pour doser l'oxalate présent dans les solutions en absence d'argile-H ;

— la courbe (2) est relative au même dosage mais en présence de montmorillonite-H.

La différence des ordonnées des courbes (1) et (2) donne la quantité d'oxalate soustrait des solutions par l'argile mise en contact avec elles. Cette différence est de l'ordre de 15 à 25 % de la quantité ajoutée entre pH 2 et 7. Dans cet intervalle de pH, l'argile a donc adsorbé de l'oxalate. Par contre, pour des valeurs de pH supérieures à 7, non seulement il n'y a pas d'adsorption mais la quantité de  $\text{KMnO}_4$  utilisée est supérieure à celle qui correspond à l'oxalate ajouté initialement. Nous devons donc admettre qu'en milieu alcalin, la montmorillonite fournit des réducteurs à la solution. Ce fait a été vérifié en effectuant les mêmes essais, avec la même montmorillonite, sans ajouter d'oxalate [courbe (3), *fig. 1*].

Les courbes (1) et (2) permettent de distinguer deux intervalles de rétention :

1° Le premier ( $5 < \text{pH} < 6,5$ ) correspond à l'adsorption par l'argile-H d'ions  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$  qui prédominent dans les solutions d'oxalate pour ces pH. A pH 5,7, 29 % de l'oxalate ajouté sont adsorbés, c'est le maximum observé dans ces conditions ;

2° Le deuxième intervalle correspond aux  $\text{pH} < 3,5$  où l'ion  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-$  et l'acide non dissocié existent dans les solutions.

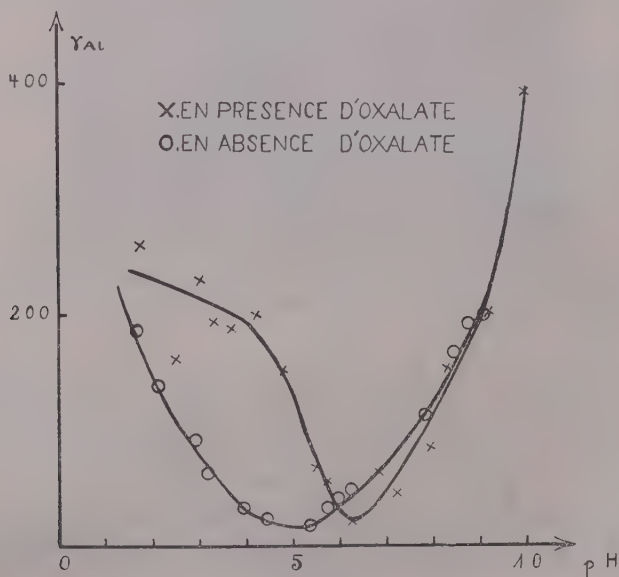


Fig. 2.

L'adsorption qui a lieu entre pH 5 et 6,5 peut être interprétée en supposant la formation d'un complexe aluminio-oxalique à la surface des cristallites. En

effet, on peut calculer à l'aide des constantes d'équilibre du système, que le complexe  $\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  prédomine pour  $\text{pH} < 5,5$  et la concentration en oxalate utilisée. L'adsorption diminue donc, mais la teneur en aluminium de la solution après contact avec la montmorillonite devrait augmenter. C'est pourquoi nous avons dosé l'aluminium dans les solutions après détermination de l'oxalate, donc après destruction de celui-ci, en utilisant une méthode colorimétrique à « l'aluminon » permettant de doser 10 g d'aluminium à  $\pm 5 \%$ .

Nous avons comparé ces résultats à ceux obtenus en absence d'oxalate (*fig. 2*).

Pour  $\text{pH} < 5,5$  la teneur en aluminium est nettement plus élevée en présence d'oxalate qu'en son absence. Nous pouvons donc admettre que pour  $5 < \text{pH} < 6,5$  les ions  $\text{Al}^{+3}$  de la montmorillonite interviennent directement dans l'adsorption puisque l'anion est fixé sans entraîner l'extraction de cet élément hors du réseau du minéral.

Ces essais montrent que la montmorillonite adsorbe des ions oxaliques lorsqu'elle est mise en suspension dans des solutions peu concentrées et d'un pH inférieur à 7. Ce phénomène est probablement dû à deux mécanismes différents puisque dans un cas l'anion est fixé sous forme de  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$  et  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-$  et dans l'autre sous forme de  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ .

Aux pH supérieurs à 7 il peut cependant y avoir adsorption si la concentration en oxalate du système est suffisante; cette concentration permettant la formation d'une combinaison suivant la loi d'action de masse.

(<sup>1</sup>) R. WEY, *Ann. Agron.*, 1956, p. 1.

(<sup>2</sup>) L. D. BAVER, *Soil Physics.*, Chap. II et III, Wiley and Sons, 1956.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Pigments chlorophylliens des Bryophytes. Caroténoïdes des Bryales.* Note de M. **ROBERT DOUIN**, présentée par M. Roger Heim.

Chromatographie sur papier et identification des caroténoïdes encore non étudiés qui forment avec les chlorophylles le pigment total des plastides des Bryales.

L'étude des pigments chlorophylliens des Bryophytes a été presque entièrement délaissée : F. G. Kohl (<sup>1</sup>) signale la présence de « carotine » dans *Funaria hygrometrica*, *Catharinea undulata*, *Marchantia polymorpha* et G. Mackinney (<sup>2</sup>) celle des  $\alpha$ - et  $\beta$ -carotènes, l' $\alpha$ -carotène dans la proportion de 10 % du total, dans une « Mousse sp. ». Aussi avons-nous entrepris des recherches systématiques à travers l'embranchement. Cette Note concerne exclusivement les Bryales parmi lesquelles les 40 espèces suivantes appartenant à 28 genres différents ont été examinées.



<i>Dicranella squarrosa</i> Schp.	<i>Fontinalis antipyretica</i> L.
<i>Dicranum scoparium</i> Hedw.	<i>Neckera complanata</i> Hüb.
<i>Leucobryum glaucum</i> Hpe.	<i>Neckera crispa</i> Hedw.
<i>Fissidens taxifolius</i> Hedw.	<i>Leucodon sciuroides</i> Schw.
<i>Ceratodon purpureus</i> Brid.	<i>Antitrichia curtipendula</i> Brid.
<i>Barbula ruralis</i> Hedw.	<i>Anomodon viticulosus</i> Hook. et Tayl.
<i>Barbula subulata</i> Pal. Beauv.	<i>Thuidium tamariscinum</i> Br. eur.
<i>Grimmia pulvinata</i> Sm.	<i>Camptothecium lutescens</i> Br. eur.
<i>Rhacomitrium canescens</i> Brid.	<i>Amblystegium filicinum</i> de Not.
<i>Hedwigia ciliata</i> Ehr.	<i>Amblystegium Vallis-Clausæ</i> Brid.
<i>Orthotrichum leiocarpum</i> Br. eur.	<i>Hypnum commutatum</i> Hedw.
<i>Bryum argenteum</i> L.	<i>Hypnum cupressiforme</i> L.
<i>Mnium cuspidatum</i> Hedw.	<i>Hypn. cupres.</i> var. <i>filiforme</i> Brid.
<i>Mnium affine</i> Schw.	<i>Hypnum molluscum</i> Huds.
<i>Aulacomnium palustre</i> Schw.	<i>Hypnum cuspidatum</i> L.
<i>Bartramia pomiformis</i> Hedw.	<i>Hypnum Schreberi</i> Wild.
<i>Philonotis fontana</i> Brid.	<i>Hypnum purum</i> L.
<i>Atrichum undulatum</i> Pal. Beauv.	<i>Hylocomium splendens</i> Br. eur.
<i>Polytrichum formosum</i> Hedw.	<i>Hylocomium triquetrum</i> Br. eur.
<i>Polytrichum commune</i> L.	<i>Hylocomium loreum</i> Br. eur.

Les pigments ont été séparés par chromatographie ascendante sur papier suivant notre méthode <sup>(3)</sup> qui permet de les obtenir en bandes parallèles étagées et de les reprendre facilement.

Le chromatogramme complet du pigment total en solution dans l'éther de pétrole comporte six bandes, parfois une septième bande formée secondairement. Les pigments sont étudiés ci-dessous dans l'ordre de leur développement.

1. *Bande orangée-jaune de  $\beta$ -carotène* (très large). — Le pigment est épiphase et le plus abondant des caroténoïdes avec de grandes variations quantitatives d'une espèce à une autre. Le spectre d'absorption pris à l'appareil de Beckman dans  $\text{CHCl}_3$  présente deux maxima à 495 et 465 m $\mu$ . La réaction de Carr-Price (action de  $\text{SbCl}_3$  sur la même solution) donne la coloration bleue.

Alors que la montée du  $\beta$ -carotène sur le papier est normale dans certaines espèces, elle est difficile dans d'autres en raison d'impuretés de nature lipidique que l'on élimine de la solution dans l'éther de pétrole par saponification sous vide avec  $\text{NaOH}$  N/5, puis lavage à l'eau. Le chromatogramme après saponification présente au-dessus de la bande orangée-jaune de  $\beta$ -carotène une étroite bande supplémentaire de couleur jaune : il s'agit d'un pigment ayant le spectre d'absorption de l' $\alpha$ -carotène (maxima dans l'hexane à 475, 445 et 420 m $\mu$ ) et déjà signalé par A. E. Gillam et El Ridi <sup>(1)</sup>. Dénommé par eux pseudo- $\alpha$ -carotène, il proviendrait d'une isomérisation du  $\beta$ -carotène.

2. *Bande jaune-orangée d' $\alpha$ -carotène*. — Séparée de la précédente par un

large intervalle, elle se situe légèrement au-dessous de celle de la chlorophylle *a* ou lui est attenante. Le pigment est épiphasique, généralement souillé d'impuretés et, après saponification, son spectre d'absorption montre : dans l'hexane, trois maxima à 475, 450 et 420 m $\mu$ ; dans CHCl<sub>3</sub>, deux maxima à 490 et 460 m $\mu$ . [Morton (<sup>5</sup>) indique 492 et 460 m $\mu$ , Karrer (<sup>6</sup>) 485 et 454 m $\mu$ ]. La réaction de Carr-Price donne la coloration bleue.

Présent avec le  $\beta$ -carotène dans toutes les Mousses étudiées, l' $\alpha$ -carotène s'y trouve comme lui en quantité variable suivant les espèces, mais toujours peu abondant. Voici déterminés au photocolorimètre à partir de solutions dans l'éther de pétrole quelques pourcentages de l' $\alpha$ -carotène par rapport au  $\beta$ -carotène.

<i>Camptothecium lutescens</i> ...	7,1 %	<i>Leucobryum glaucum</i> .....	4 %
<i>Grimmia pulvinata</i> .....	5,3	<i>Leucodon sciurioides</i> .....	2,6
<i>Fontinalis antipyretica</i> ....	4,4	<i>Barbula ruralis</i> .....	1,8

3. Bande vert-bleu de chlorophylle *a*.

4. Bande vert olive de chlorophylle *b*.

5. Bande jaune de lutéine superposée sans intervalle à celle de la chlorophylle *b*. Le pigment est hypophasique et toujours abondant sauf rares exceptions. Il est identifié par son spectre d'absorption pris dans CHCl<sub>3</sub> (trois maxima à 490, 455 et 430 m $\mu$ ) et par les réactions suivantes : absence de coloration avec HCl concentré, colorations verte virant au bleu avec SO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> concentré, bleue avec l'acide trichloracétique et avec le Carr-Price, verte avec l'acide formique.

6. Bande d'un jaune franc séparée de la lutéine par un intervalle de 2 mm. Le pigment est hypophasique, se colore en vert-bleu passant au bleu sous l'action d'acide chlorhydrique concentré et donne les mêmes colorations que la lutéine avec SO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, Carr-Price, acides trichloracétique et formique. Il est soluble dans CS<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CHCl<sub>3</sub>. Son spectre d'absorption pris dans CS<sub>2</sub> offre deux maxima à 500 et 470 m $\mu$ , la courbe montrant un léger palier entre 450 et 440 m $\mu$  : les deux maxima sont ceux de l'époxyde de xanthophylle (Karrer mentionne 501,5 et 472 m $\mu$ ) et le palier marque les débuts d'une transformation de l'époxyde. En effet, sur quelques espèces, nous avons observé dans une septième bande, séparée de la sixième par un intervalle de 1 mm environ, un pigment de même couleur, mais de caractères différents : coloration verdâtre avec HCl concentré, faible solubilité dans C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, quasi-insolubilité dans CS<sub>2</sub>, spectre d'absorption dans CHCl<sub>3</sub> présentant trois maxima à 485, 456 et 430 m $\mu$ , caractères qui permettent de conclure à l'isomérisation de l'époxyde et à la présence des flavoxanthine et chrysanthémaxanthine. La deuxième xanthophylle des Bryales est donc l'époxyde de xanthophylle.

L'équipement des plastes des Mousses en caroténoïdes apparaît très

uniforme et ceux-ci varient quantitativement dans une large mesure d'une espèce à une autre.

(<sup>1</sup>) *Untersuchungen über das Carotin*. Borntrager, Leipzig, 1902.

(<sup>2</sup>) *The J. of biol. Chemistry*, 3, 1935, p. 74.

(<sup>3</sup>) R. DOUIN, *Rev. Gén. de Bot.*, 60, 1953, p. 77.

(<sup>4</sup>) *Bioch. J.*, 30, 1936, p. 1735.

(<sup>5</sup>) *The application of absorption spectra*, chart. V, 1942.

(<sup>6</sup>) P. KARRER et E. JUCKER, *Carotenoids*, Elsevier publ. Co., Inc., 1950.

CYTOGÉNÉTIQUE. — *Étude comparative du comportement en méiose de quelques Agropyrum et de leurs hybrides F<sub>1</sub>*. Note (\*) de M<sup>me</sup> YVONNE CAUDERON, présentée par M. Philibert Guinier.

Les *Agropyrum* forment une série polyploïde dont les nombres somatiques s'échelonnent de 14 à 70 chromosomes ( $x = 7$ ). L'*Agropyrum campestre* G. G., espèce non littorale répandue surtout dans le Midi de la France, est la seule espèce octoploïde indigène ( $2n = 56$ ; Simonet, 1935). Elle se croise aisément avec les autres *Agropyrum*. On peut la considérer comme responsable d'une partie des hybrides naturels à 49 chromosomes. Quelques-uns d'entre eux ont été décrits [Simonet, 1935, Ostergren (<sup>1</sup>), 1940].

Nous avons réalisé expérimentalement un certain nombre d'hybrides entre l'*A. campestre* G. G., et trois espèces d'*Agropyrum* : *A. repens* P. B., *A. glaucum* (Host) P. B. et *A. junceum* L. P. B. (sous-espèce *mediterraneum* Nob.) [Simonet (<sup>2</sup>)].

Les F<sub>1</sub> sont intermédiaires entre les parents pour les caractères morphologiques de l'épi et le rythme de végétation; ils sont complètement stériles ainsi que l'hybride naturel, *A. Tallonii* (présumé *A. campestre* × *A. repens*).

Le comportement méiotique a été étudié dans les cellules mères des grains de pollen. Les appariements moyens suivants ont été observés au cours de la métaphase I (tableau):

L'étude des stades ultérieurs de la méiose révèle : un comportement à peu près normal chez les espèces parentes, quelques anomalies chez les hybrides (nombreux bivalents ouverts, ponts d'inversion hétérozygote en A<sub>1</sub>, univalents retardataires, micronoyaux à l'intercinèse) entraînant la formation de gamètes inviables. Le pourcentage de micronoyaux dans les tétrades est très faible, mais les étamines indéhiscentes ne contiennent que des grains de pollen vides.

La seule étude des méioses des espèces d'*Agropyrum* dans ces croisements ne permet pas de tirer des conclusions précises en ce qui concerne leur origine auto- ou allopolyploïde. Une faible fréquence de tétravalents a été toutefois observée notamment chez *A. campestre* G. G. et chez *A. repens* P.B.

*Étude des méiotes.*

Espèce ou croisement.	Nombre soma- tique.	Nombre de cellules.	Moyenne par cellule.									Nombre moyen de chiasmata
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	IX.		
<i>Agropyrum campestre</i> G. G. (485)...	56	30	0,5	25,47	0,06	1	0,03	0,03	—	—	48,23	0,87
» <i>campestre</i> G. G. (457)...	56	28	1,07	23,64	0,25	1,53	0,11	0,04	—	—	47,60	0,86
» <i>juncum</i> P. B. (162)...	42	30	0,2	20,47	0,06	0,17	—	—	—	—	40,63	0,97
» <i>juncum</i> P. B. (163)...	42	50	—	20,90	0,02	—	—	0,02	—	—	41,66	0,99
» <i>glaucum</i> (Host) P. B. (75).	42	30	0,46	19,06	0,4	0,3	—	0,16	—	—	33,73	0,81
» <i>repens</i> P. B. (495)...	42	48	0,08	19,29	—	0,83	—	—	—	—	38,52	0,92
<i>A. campestre</i> 485 $\times$ <i>A. repens</i> 27...	49	21	17,66	13,66	0,38	0,71	—	—	—	—	26,38	0,84
<i>A. campestre</i> 457 $\times$ <i>A. glaucum</i> 75...	48	40	13,18	13,35	1,25	0,8	0,12	0,02	0,02	0,02	26,8	0,77
» » » ...	49	28	9,14	14,18	1,64	1,32	0,21	0,04	—	—	32,11	0,81
<i>A. juncum</i> 30 $\times$ <i>A. campestre</i> 485...	49	44	5,57	18,75	1,02	0,57	0,1	0,02	—	—	39,59	0,91
<i>A. Tallonii</i> (hybride naturel)												
<i>A. camp.</i> $\times$ <i>A. repens</i> .....	49	24	3,42	18,62	2,46	0,13	0,04	0,04	—	—	41,96	0,92



Chez les hybrides, la très forte conjugaison chromosomique doit provenir à la fois d'autosyndèse et d'allosyndèse. Bien qu'il soit difficile d'établir des formules génomiques d'après ces premières observations, on peut penser qu'il y a au moins un génome commun aux quatre espèces. Celles-ci seraient des alloocto- et allohexaploïdes segmentaux [Stebbins, 1949 <sup>(3)</sup>] : il y aurait association homogénique chez les espèces parentes où les chromosomes ne formeraient pratiquement que des bivalents en anneaux en raison de l'affinité différentielle, et association hétérogénique chez les  $F_1$  où la moyenne de bivalents ouverts observée est plus forte que dans les espèces. Des remaniements structuraux, d'une part, des associations allosyndétiques, d'autre part, expliqueraient la formation de polyvalents présents chez les hybrides.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> octobre 1956.

(<sup>1</sup>) OSTERGREN, *Hereditas*, 26, 1940, p. 305-316.

(<sup>2</sup>) M. SIMONET, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1210.

(<sup>3</sup>) STEBBINS, *Variation and Evolution in Plants*, Columbia University Press, 1949, p. 315 et suiv.

#### BOTANIQUE. — *Phyllotaxie du Châtaignier, étude des cas normaux.*

Note de M<sup>me</sup> MADELEINE CODACCIONI, présentée par M. Roger Heim.

Les différents types de disposition foliaire rencontrés couramment (orthotrope spiralé, orthotrope distique, plagiotrope) sont en rapport étroit avec les différents modes de croissance.

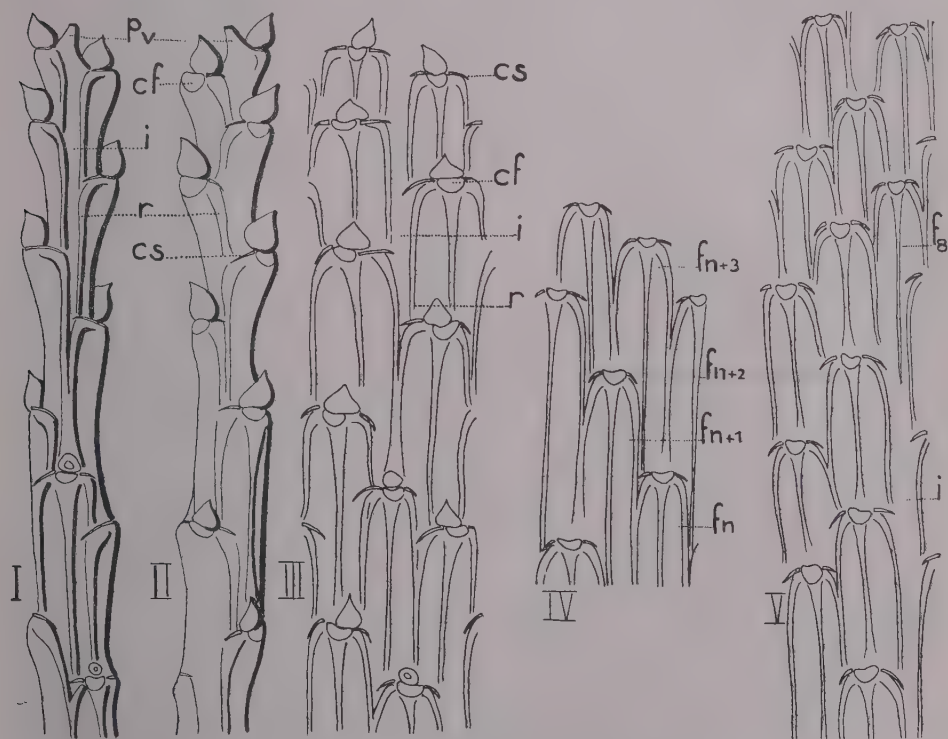
Chez le châtaignier, l'étude phyllotaxique ne peut porter que sur un *fonctionnement annuel des points végétatifs*. En effet, le bourgeon terminal des pousses étudiées sèche sur place dès le mois de juin et tombe au cours de l'été ou de l'automne, si bien que la pousse de l'année suivante, sans lien avec celle qui la précède, provient du développement du bourgeon sub-terminal.

Les pousses annuelles diffèrent sur les châtaigniers de plein jet et sur les rejets donnés par les souches. Sur les premiers, elles sont comprises entre 1 et 50 cm et comptent de 4 à 20 feuilles, sur les souches elles peuvent atteindre 3 m avec 60 feuilles.

Les rameaux dressés présentent une disposition autre que celle des rameaux plagiotropes dont l'interprétation phyllotaxique est aisée et incite à les décrire d'abord.

*Type plagiotrope.* — Les rameaux pendants d'un arbre de plein jet et les rameaux latéraux d'une touffe de rejets ont une phyllotaxie identique que nous conviendrons d'appeler le type plagiotrope. Les segments foliaires

$f_n$  et  $f_{n+1}$  sont accolés à la face inférieure du rameau (fig. II, partie terminale). Les reliefs de la face supérieure, très marqués, dessinent nettement les limites de segments foliaires bien séparés (fig. I, partie terminale). Une telle disposition est le résultat du fonctionnement de deux centres générateurs; les feuilles sont disposées sur deux hélices foliaires redressées en orthostique et accolées à la face inférieure du rameau (fig. III, partie terminale). Il apparaît donc que, lorsque l'axe du point végétatif est sub-horizontale, horizontale ou même dirigé vers le sol, seuls les secteurs inférieurs et latéraux de l'anneau initial sont producteurs de feuilles; la zone supérieure inactive peut constituer des intersegments  $i$  (fig. III), larges au



Passage du type orthotrope spiralé au type plagiotrope.

Rameau d'un arbre de plein jet. Fig. I. — Face supérieure d'un rameau, les reliefs sont très accentués.

Dans la partie supérieure plagiotrope, les segments foliaires, séparés, délimitent un intersegment  $i$  de plus en plus large. Fig. II. — Face inférieure du même rameau, les reliefs sont par accentués, les segments foliaires des feuilles successives sont accolés. Fig. III. — Développement dans un plan du même rameau.  $cs$ , cicatrice stipulaire;  $cf$ , cicatrice foliaire;  $r$ , raie en relief correspondant aux faisceaux latéraux;  $p_v$ , emplacement du point végétatif qui a cessé son développement. Échelle : hauteur  $\times 0,5$  largeur  $\times 1$ .

Type orthotrope spiralé.

Fig. IV. — Développement dans un plan.

Passage du type plagiotrope au type orthotrope spiralé.

Fig. V. — Développement dans un plan. Le passage se fait par formation d'une feuille,  $f_8$ , dans la zone de l'anneau initial jusqu'alors inactive.

maximum comme la moitié d'un segment foliaire. Ce fait met en évidence le rôle de l'anneau initial dans l'édification de la tige, indépendamment des formations foliaires.

Lorsque l'axe du bourgeon se redresse, cette zone de l'anneau initial forme rapidement une feuille dont l'apparition est le terme de passage à une autre disposition essentiellement rencontrée chez les rameaux verticaux.

*Type orthotrope spiralé.* — Cette disposition est très répandue parmi les Dicotylédones, elle est désignée dans la théorie de la spirale génératrice par l'angle de divergence  $2/5$ ; il faut en effet deux tours de spires passant par les feuilles successives pour superposer sensiblement les feuilles  $n$  et  $n + 5$ . L'examen des coupes transversales du point végétatif montre que les contacts qui peuvent exister entre les feuilles successives sont secondaires, l'initium  $f_{n+1}$  et le primordium  $f_n$  sont séparés par une zone de repos méristématique. Les segments foliaires  $f_{n+2}$  et  $f_{n+3}$  sont jointifs et aboutissent au milieu du segment  $f_n$ . L'absence d'intersegment et l'identité des contacts parastiques entre les segments  $f_{n+2}$  et  $f_{n+3}$  d'une part et  $f_n$  d'autre part ne permet pas de préciser s'il y a 2 ou 3 hélices foliaires (*fig. IV*).

Les contacts parastiques entre les segments foliaires  $f_n$  et  $f_{n+1}$  présentent des variantes : les faisceaux latéraux qui forment à la surface de la tige une raie en relief  $r$  (*fig. I, II et III*), alimentent à la fois stipules et pétioles et délimitent ainsi le segment foliaire. Chez les rameaux de taille moyenne ou les rejets peu vigoureux la raie droite du segment  $f_n$  et la raie gauche du segment  $f_{n+1}$  sont accolées et peuvent se confondre en une seule, la fusion atteignant parfois les faisceaux vasculaires. Par contre, sur les rejets vigoureux, ces raies sont séparées par un espace dont la présence crée un contact parastique supplémentaire pour la feuille  $f_n$  avec la feuille  $f_{n+3}$ . Il en résulte trois possibilités d'interprétation phyllotaxique, deux hélices sénestres, trois dextres ou cinq redressées en orthostique.

*Type orthotrope distique.* — Tous les rameaux verticaux ne sont pas du type précédemment décrit. Beaucoup conservent longtemps le type plagiotrope et acquièrent une disposition distique qui est rarement parfaite. Les feuilles apparaissent alternativement dans deux secteurs rigoureusement opposés ne délimitant pas d'intersegment et sont disposées suivant deux hélices foliaires redressées en orthostique sur deux génératrices opposées.

*Passage d'un type à l'autre.* — La disposition spiralée provient très souvent d'une disposition plagiotrope qui peut n'affecter que les premières feuilles du rameau ou au contraire n'être remplacée par la disposition spiralée que dans les dernières feuilles formées par le point végétatif au cours du développement (*fig. V*).

Le passage inverse du type spiralé au type plagiotrope est observé dans

les rameaux d'un arbre de plein jet. Au cours de l'élongation des entrenœuds, les rameaux se penchent et perdent leur port semi-vertical. Ce mouvement d'inclinaison à l'horizontale fait apparaître le type plagiotrope à l'extrémité de la pousse annuelle, suggérant l'existence d'un rôle de la pesanteur dans la disposition plagiotrope (*fig. I, II et III*).

*Conclusion.* — L'ensemble de ces faits rend très vraisemblable qu'il y ait également dans ces trois cas, deux hélices foliaires qui sont indiscutables dans les deux types plagiotropes et distiques.

BOTANIQUE. — *Sur la phyllotaxie et la constitution de l'inflorescence chez le Cleome spinosa Jacq.* Note de M. **MOUSTAPHA HADJ-MOUSTAPHA**, présentée par M. Henri Humbert.

Le *Cleome spinosa* Jacq. présente deux hélices foliaires auxquelles font suite, au niveau de l'inflorescence, cinq hélices bractéoflorales, de même sens, de même mode de contiguité, et en relation avec les cinq dernières feuilles formées.

La tige principale (issue de la graine) de *Cleome spinosa* Jacq. porte 35 à 40 feuilles, puis se termine par une inflorescence en grappe simple, à développement indéfini. Les feuilles sont alternes; le passage du verticille cotylédonaire à la disposition alterne est réalisé dès la première feuille formée; cependant, sur quelques pieds, les deux premières feuilles sont opposées décussées avec les deux cotylédons.

On suit, sans aucune difficulté, les deux hélices foliaires qui prennent leur départ aux deux cotylédons jusqu'aux dernières feuilles qui précèdent l'inflorescence (*fig. 1*). Les segments foliaires de chaque hélice sont contigus par juxtaposition; les deux hélices sont dextres <sup>(1)</sup>.

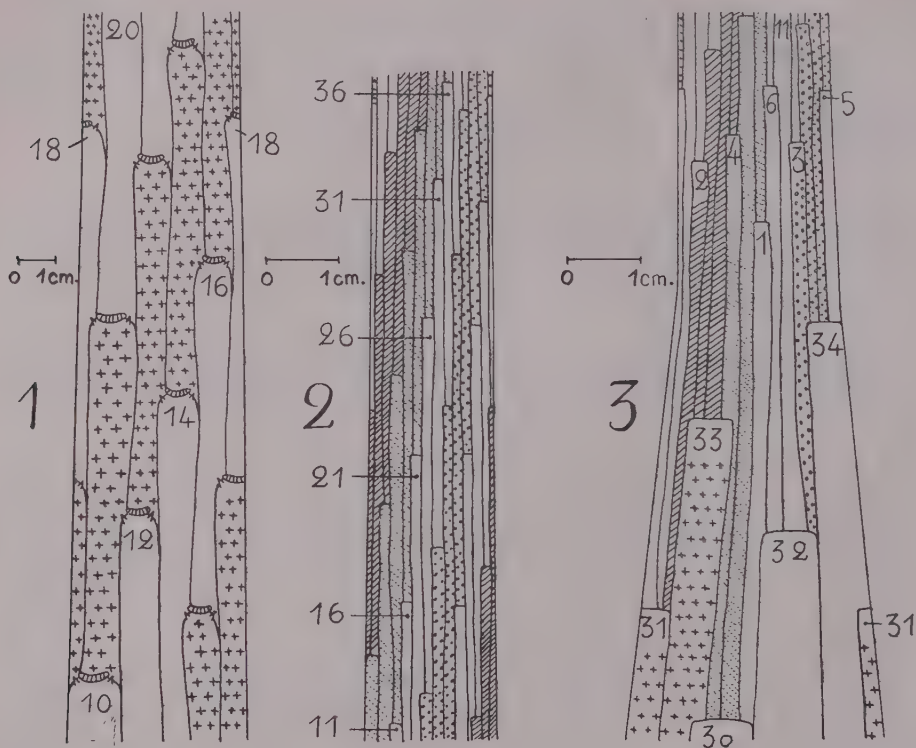
L'axe de l'inflorescence est couvert extérieurement par les segments bractéaux. Le segment bractéal, doublé intérieurement par les tissus qui font suite à ceux du pédicelle floral dans l'axe de l'inflorescence, fait saillie sur cet axe. Le segment bractéal (ou plus exactement bractéo-floral) prend ainsi la forme d'un bourrelet bien individualisé vers le haut, mais dans sa partie inférieure il perd graduellement ce caractère.

Le segment 21 (*fig. 2*) est bordé par deux cannelures; celle du côté gauche en descendant rencontre la cannelure droite d'un autre segment 16. Il en est de même pour les segments 26, 31, 36, etc. Ainsi aura-t-on une série de segments dont la contiguité est assurée par juxtaposition; pour l'ensemble de l'axe inflorescentiel on suivra cinq séries dont chacune représente une hélice dextre.

Le sommet de l'inflorescence, dégagé des jeunes fleurs qui le couvrent et observé sous la loupe binoculaire, nous montre au centre une saillie en forme de dôme qui est l'apex inflorescentiel. Cet apex est entouré



par un grand nombre d'ébauches et boutons floraux rangés sur cinq hélices nettement visibles; la formation des plus jeunes ébauches est donc subterminale.



Développements dans un plan :

Fig. 1. — Partie moyenne de la tige principale.

Fig. 2. — Partie moyenne de l'axe inflorescentiel.

Fig. 3. — Passage entre la partie végétative et la partie inflorescentielle.

*En conclusion*, l'étude morphologique de l'axe de l'inflorescence et l'observation de son sommet mettent en évidence l'existence de cinq hélices bractéo-florales traduisant l'activité de cinq centres générateurs bractéo-floraux dont le fonctionnement est organisé par un *anneau initial inflorescentiel* subterminal. L'étude histologique et cytologique de l'apex inflorescentiel, objet d'une prochaine publication, confirme ce résultat.

La figure 3 représente le passage de la partie végétative à la partie inflorescentielle. Le premier segment bractéo-floral de chaque hélice est presque « superposé » sur un des cinq derniers segments foliaires : 1 sur 30, 2 sur 31, 3 sur 32, 4 sur 33, 5 sur 34; tout se passe comme si les cinq dernières feuilles, entourant le point végétatif, devenaient l'origine d'une hélice bractéo-florale.

L'augmentation du nombre des hélices en passant de la partie végétative à la partie inflorescentielle est corrélative de la diminution de l'angle d'insertion, plus faible pour le segment bractéo-floral que pour le segment foliaire. Ce premier angle, progressivement réduit, n'atteint sa valeur définitive qu'à partir du troisième segment de chaque hélice; les premiers segments se chevauchent légèrement, puis la contiguïté par juxtaposition s'établit.

Cette étude donne à penser que l'*anneau initial végétatif*, mis en évidence par L. Plantefol, qui, dans la tige, engendrait les feuilles et leurs soubassements, continue dans l'inflorescence et fournit les bractées, les fleurs et leurs soubassements bractéo-floraux; il aurait donc changé de fonction : il serait devenu un *anneau initial inflorescentiel*. Seule une étude cytologique permettra de confirmer l'interprétation donnée ici.

(<sup>1</sup>) Sur 100 pieds cultivés dans le même terrain, 98 présentaient deux hélices dextres sur la tige principale.

BIOCHIMIE. — *La réduction du sulfate en sulfite par la feuille détachée de tabac.*

Note de MM. **PIERRE FROMAGEOT** et **HERNAN PEREZ-MILAN**, présentée par M. Robert Courrier.

Un des stades intermédiaires de la réduction du sulfate en composés sulfhydrylés organiques dans le tabac est constitué par le sulfite. Cette réduction du sulfate en sulfite est considérablement diminuée à l'obscurité.

L'utilisation du sulfate minéral par les végétaux pour la synthèse de la cystéine et de la méthionine est une réaction très générale des organismes autotrophes, et a été démontrée de nombreuses fois, entre autres par A. Kylin (<sup>1</sup>) sur l'avoine. Les étapes intermédiaires qui conduisent, chez les végétaux, du sulfate au soufre organique réduit ne sont cependant pas connues. On sait que d'autres organismes, tels que les levures (<sup>2</sup>) et surtout les bactéries sulfatoréductrices (<sup>3</sup>) réduisent d'abord le sulfate en sulfite, puis la réduction se poursuit jusqu'au stade SH<sub>2</sub>. Avec *Aspergillus nidulans*, au contraire, D. J. D. Hockenhull (<sup>4</sup>) a démontré que la réduction du sulfate passe par l'étape sulfite, puis thiosulfate, et qu'à ce moment le soufre est rattaché à une chaîne organique, et c'est sous cette forme que la réduction se poursuit. Notons enfin que l'embryon de Poulet (<sup>5</sup>) réduit très rapidement le sulfate en sulfite, ce dernier pouvant être incorporé à une molécule organique sous forme d'acide cystéinesulfonique, la réduction du soufre ne se poursuivant pas au-delà. La formation du sulfite quand il y a réduction de sulfate semble donc être une réaction que l'on retrouve dans un grand nombre d'organismes vivants. Nous montrons ici que les végétaux au cours de la réduction du sulfate forment du sulfite,

comme tous les organismes précités, mais qu'ils s'en distinguent par le rôle que joue la lumière dans cette réduction : à l'obscurité la possibilité de réduction des sulfates disparaît progressivement. Elle est rétablie par l'éclairement.

On détache de tabacs (*Nicotiana tabacum* var. *Samson*) âgés de deux mois environ et cultivés en serre, les feuilles supérieures, en coupant le pétiole au ras de la tige. On fait plonger les pétioles des feuilles (5 g) dans une solution renfermant du sulfate radioactif sans entraîneur ( $12 \cdot 10^6$  ipm/ml dans nos conditions de mesure) et du sulfite de sodium (25 mg/ml), dont le rôle est de retenir en le diluant le sulfite radioactif formé par la réduction du sulfate sans entraîneur. Les végétaux oxydent en effet (6) le sulfite en sulfate par voie enzymatique, et cette oxydation pourrait masquer totalement la réduction du sulfate si l'on n'ajoutait pas du sulfite entraîneur. Les feuilles sont exposées à la lumière du jour pendant 30 mn. Ensuite, on coupe les pétioles, on broie les feuilles dans l'air liquide et place la poudre refroidie dans un barboteur (B) froid. On y ajoute 10 mg de sulfite de sodium ordinaire comme entraîneur, 15 ml d'eau et 8 ml d'acide phosphorique pur. On place le tout à 30° et fait barboter de l'azote pendant 30 mn. Le  $\text{SO}_2$  entraîné par l'azote est lavé dans de l'acide phosphorique dilué au 1/10°, et est absorbé dans 5 ml de potasse à 10 % contenant 1 ml de perhydrol. A la fin de l'opération on dilue la solution alcaline à 25 ml et en mesure la radioactivité, soit directement, soit après précipitation du sulfate à l'état de sulfate de baryum. Les deux méthodes après les corrections d'usage donnent les mêmes résultats. On mesure aussi la radioactivité présente dans le barboteur (B), ce qui permet de savoir combien la feuille a absorbé de solution de sulfate.

La démonstration que la radioactivité de la solution alcaline est bien due à du  $^{35}\text{SO}_2$  et non à un entraînement de sulfate  $^{35}\text{S}$  a été faite de deux façons : on fait barboter l'azote et les gaz entraînés dans une solution alcaline renfermant non du perhydrol, mais du « versène » (1 ml de solution M/100). On précipite la solution alcaline (A) par de l'acétate de baryum après addition de 50 mg de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ . Le précipité composé du sulfate de baryum, de sulfite de baryum et de carbonate de baryum, est recueilli, lavé et décomposé par de l'acide phosphorique. Le  $\text{SO}_2$  libéré est capté de la façon décrite. On recommence l'opération une fois. On obtient enfin du sulfite de potassium radioactif. D'autre part, on profite du fait que seul le sulfite est réductible en hydrogène sulfuré par le zinc et l'acide chlorhydrique. Le sulfate n'est pas réduit dans ces conditions. En réduisant de cette manière le sulfite de potassium présent dans la solution alcaline (A), on obtient de l'hydrogène sulfuré recueilli à l'état de sulfure de cadmium. Il est radioactif. C'est donc bien du  $^{35}\text{SO}_2$  qui est libéré du broyat de feuilles par l'acide phosphorique (tableau).

*Réduction du sulfate en sulfite par la feuille de tabac.*

Essai.	Radioactivité absorbée en ipm		Radioactivité retrouvée sous forme de sulfite (en ipm).
	à la lumière.	à l'obscurité.	
I .....	1 671 875	—	5 500
II .....	1 718 750	—	3 400
III .....	—	562 500	255
IV .....	—	562 500	242
V .....	—	1 343 750	162
VI .....	—	609 370	0
VII .....	1 468 750	—	9 000
VIII .....	1 237 500	—	685
IX .....	1 830 000	—	533

I et II : Plantes normales. Prélèvement des feuilles à 13 h; lumière solaire directe, mois d'août.

III, IV, V, VI : Plantes ayant séjourné respectivement 16 h, 41 h, 54 h et 10 jours à l'obscurité.

VII, VIII, IX : Plantes ayant séjourné respectivement 20 h, 44 h et 72 h à l'obscurité, puis exposées 30 mn à la lumière solaire directe avant le prélèvement des feuilles.

Si on laisse séjournier les pieds de tabac à l'obscurité, et qu'on réalise également l'absorption de la solution de sulfate à l'obscurité, on constate une forte diminution du sulfite formé aux dépens du sulfate, diminution qui s'accroît avec la prolongation du séjour à l'obscurité, jusqu'à s'annuler complètement. En replaçant les pieds de tabac à la lumière, on peut, après 30 mn d'éclairement, retrouver tout ou partie de l'activité réductrice, selon que le séjour à l'obscurité a été plus ou moins long. Il est donc certain que cette réduction nécessite la présence d'un ou de plusieurs métabolites qui se forment à la lumière, et qui disparaissent en son absence. Leur vitesse de resynthèse dans une plante ayant séjourné à l'obscurité pendant une vingtaine d'heures est rapide. Après une cinquantaine d'heures au contraire, 30 mn d'illumination ne peuvent plus assurer une concentration suffisante en ces métabolites pour obtenir une réduction du sulfate comparable à ce que l'on observe dans les tabacs témoins. Il faut noter aussi que la radioactivité spécifique du sulfate  $^{33}\text{S}$  soumis au métabolisme végétal est variable et diminue constamment au cours de l'expérience, puisque le sulfite présent s'oxyde en sulfate. Le sulfite est d'autre part utilisé pour la synthèse de nombreuses substances organiques aminées ou non, comme cela a déjà été observé après 5 mn (<sup>1</sup>). Il en résulte que les quantités de sulfite radioactif retrouvées par distillation des feuilles en milieu acide ne représentent pas la totalité de la réduction du sulfate en sulfite qui a pu se produire.



- (<sup>1</sup>). *Physiol. Plant.*, 6, 1953, p. 775.  
(<sup>2</sup>) H. SCHANDERL, *Rheinische Weinzeitung*, 2, 1952, p. 27. Cité d'après K. R. BUTLIN et J. R. POSTGATE, *Symposium sur la biochimie du soufre*, Roscoff, 1956.  
(<sup>3</sup>) J. MILLET, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 408.  
(<sup>4</sup>) *Biochim. Biophys. Acta*, 3, 1949, p. 326.  
(<sup>5</sup>) P. FROMAGEOT et F. CHAPEVILLE (sous presse).  
(<sup>6</sup>) J. M. TAGER et N. RAUTANEN, *Biochim. Biophys. Acta*, 18, 1955, p. 111.  
(<sup>7</sup>) P. FROMAGEOT et H. PEREZ-MILAN (sous presse).

BIOLOGIE. — *Influence d'un corps de chélation, l'acide éthylènediaminetétraacétique sur la gestation et le développement fœtal du Rat*. Note de M. HERBERT TUCHMANN-DUPLESSIS et M<sup>me</sup> LUCETTE MERCIER-PAROT, présentée par M. Robert Courrier.

L'administration à la Ratte gestante de l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) corps de chélation qui se combine au calcium et favorise son élimination, perturbe le développement fœtal. Près de 9 % des fœtus vivants présentent des malformations : polydactylie, duplication de la queue, œdèmes généralisés ou localisés.

Les phénomènes de croissance exigent, comme on le sait, un strict équilibre des électrolytes; toutefois le rôle exact des différentes substances minérales n'est que très partiellement élucidé. En ce qui concerne l'influence du calcium, que nous examinerons ici, on sait que l'hypocalcémie maternelle est une cause fréquente de rachitisme de la première enfance. Le fait a été vérifié sur le plan expérimental. Ainsi R. S. Harris (<sup>1</sup>) a constaté que des rats issus de mères soumises à des régimes farineux qui diminuent l'assimilation intestinale du calcium en raison de leur forte teneur en acide phytique présentent souvent des lésions rachitiques au cours de leur croissance post-natale.

Il a été par contre impossible de déterminer les répercussions de l'hypocalcémie maternelle sur le développement fœtal des Mammifères en raison des difficultés de créer des déficiences calciques permanentes sans ablation des parathyroïdes. De nouvelles possibilités d'investigation semblent s'offrir maintenant en ce domaine, grâce aux corps de chélation qui mobilisent les métaux lourds de l'organisme en formant des composés hydrosolubles rapidement éliminés par le rein (<sup>2</sup>).

Nous avons examiné l'action, sur la gestation et le développement fœtal du Rat, de l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), corps de chélation qui se combine au calcium et favorise son élimination au point de pouvoir provoquer des crises de tétanie. L'acide éthylènediaminetétraacétique utilisé nous a été préparé par MM. Merville et Dequidt.

Après avoir déterminé les doses de tolérance sur la Ratte non gestante,

l'EDTA a été injecté par voie intramusculaire à différentes périodes de la gestation aux doses quotidiennes de 20 à 40 mg.

Le détail des conditions expérimentales est indiqué dans le tableau qui résume les résultats.

Groupes.	Doses (mg).	Dates du traitement.	Nombre de femelles traitées.	Évolution de la gestation.	Nombre d'embryons.	Anomalies.
1.....	40	6 <sup>e</sup> jour à la fin	7	6 mortes au 10 <sup>e</sup> jour 1 avortement	—	—
2.....	20	6 <sup>e</sup> jour à la fin	6	1 avortement 5 tuées au 20 <sup>e</sup> jour	47	0
3.....	<div> <div>20</div> <div>40</div> <div>20</div> </div>	<div> <div>du 6<sup>e</sup> au 9<sup>e</sup> jour</div> <div>du 10<sup>e</sup> au 15<sup>e</sup> jour</div> <div>du 16<sup>e</sup> jour à la fin</div> </div>	7	<div> <div>1 tuée au 18<sup>e</sup> jour</div> <div>6 tuées au 20<sup>e</sup> jour</div> </div>	<div> <div> <div>3 nodules</div> <div>2 morts</div> <div>3 vivants</div> </div> <div> <div>7 embryons</div> <div>9 »</div> <div>10 »</div> <div>10 »</div> <div>2 »</div> <div>+ 2 nodules</div> <div>8 embryons</div> </div> </div>	<div>1</div> <div>2</div>
4.....	<div> <div>40</div> <div>20</div> </div>	<div> <div>du 6<sup>e</sup> au 9<sup>e</sup> jour</div> <div>du 10<sup>e</sup> jour à la fin</div> </div>	4	<div> <div>1 tuée au 17<sup>e</sup> jour</div> <div>3 tuées au 20<sup>e</sup> jour</div> </div>	<div> <div>11 embryons</div> <div>8 »</div> <div>7 »</div> <div>5 »</div> </div>	<div>1</div> <div>3</div>

L'analyse de ce tableau montre que des doses de 40 mg sont non seulement incompatibles avec la gestation, mais tuent généralement la mère après quatre à cinq injections alors que les femelles non gestantes résistent à ce traitement plus de 20 jours. Avec 20 mg, la gestation évolue dans la majorité des cas normalement, les fœtus sont bien conformés et de poids normal. Par contre, lorsque les doses sont augmentées entre le 10<sup>e</sup> et le 15<sup>e</sup> jour comme dans le groupe 3, ou seulement pendant les quatre premiers jours du traitement comme dans le groupe 4, un certain nombre de fœtus meurent ou présentent des malformations. Parmi les anomalies les plus apparentes, citons une polydactylie, une duplication de la queue, des œdèmes généralisés avec forte réduction de la taille et des œdèmes circonscrits à la tête (*fig.*).

Ces résultats montrent comme on pouvait le prévoir que la femelle gestante est beaucoup plus sensible à la déficience calcique que l'animal non gestant. Même lorsque l'hypocalcémie maternelle est compatible avec

la poursuite de la gestation, le développement fœtal est perturbé. Près de 9 % des fœtus vivants présentent des malformations apparentes : celles-ci sont trouvées que l'EDTA soit administré à forte dose au début



Anomalies observées après injection d'acide éthylènediaminetétraacétique.

1. Fœtus de 17 jours avec polydactylie. 2. Fœtus de 18 jours avec duplication de la queue.
3. et 4. Fœtus de 20 jours avec œdèmes généralisés ou localisés s'accompagnant d'une diminution de la taille.

ou seulement au milieu de la gestation. La signification des anomalies fœtales sera examinée à propos de leur analyse histologique.

(<sup>1</sup>) *Nutrition Rev.*, 13, 1955, p. 257.

(<sup>2</sup>) F. E. KARPINSKI, F. RIEDEAS et S. G. GIRSH, *J. Pediat.*, 42, 1953, p. 678.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Réactions d'ioduration et de désioduration dans la série de la thyronine et des iodothyronines*. Note de MM. **JEAN ROCHE**, **RAYMOND MICHEL** et **WALTER WOLF**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

La fixation de l'iode aux cycles benzéniques de la thyronine (acide  $\beta$  [4 (4'-hydroxyphénoxy) phényl]  $\alpha$ -aminopropionique) et l'élimination de l'halogène des iodothyronines par hydrogénation catalysée au moyen du nickel de Raney ont fait l'objet de travaux <sup>(1)</sup> que nous avons récemment étendus. L'ensemble de leurs résultats nous a paru mériter d'être coordonné, en tenant compte de ceux obtenus par C. R. Harington sur l'hydrogénation de la thyroxine en thyronine en présence d'un catalyseur plus énergique (Pd—CO<sub>3</sub>Ca) <sup>(2)</sup>. Nous nous bornerons à présenter ici les conclusions auxquelles ont conduit nos recherches, basées sur l'emploi d'iodothyronines marquées par l'iode radioactif et sur l'halogénéation au moyen d'iode marqué (<sup>131</sup>I + <sup>127</sup>I) <sup>(3)</sup>.

1. L'hydrogénation catalytique (nickel de Raney) des radioisomères de la DL-thyroxine marqués en 3 : 5 ou en 3' : 5' par <sup>131</sup>I a permis de constater que la paire d'atomes d'halogène fixés en 3' : 5' est plus stable que celle occupant la position 3 : 5. La vitesse de l'hydrogénation des deux radioisomères est identique, mais la libération, à l'état d'iodures, de l'halogène marqué est beaucoup plus rapide dans le cas du premier. La DL-thyronine est, dans l'un comme dans l'autre cas, le terme final de la réaction.

2. L'hydrogénation catalytique de la DL-3 : 5-diiodothyronine conduit, dans un premier temps, à la DL-3-monoiodothyronine <sup>(4)</sup> et, dans un second, à la DL-thyronine. Celle de la DL-3' : 5'-diiodothyronine comporte les mêmes étapes.

3. L'ioduration directe de la DL-thyronine conduit à la DL-3'-monoiodothyronine, puis, comme terme de la réaction, à la DL-3' : 5'-diiodothyronine <sup>(4)</sup>.

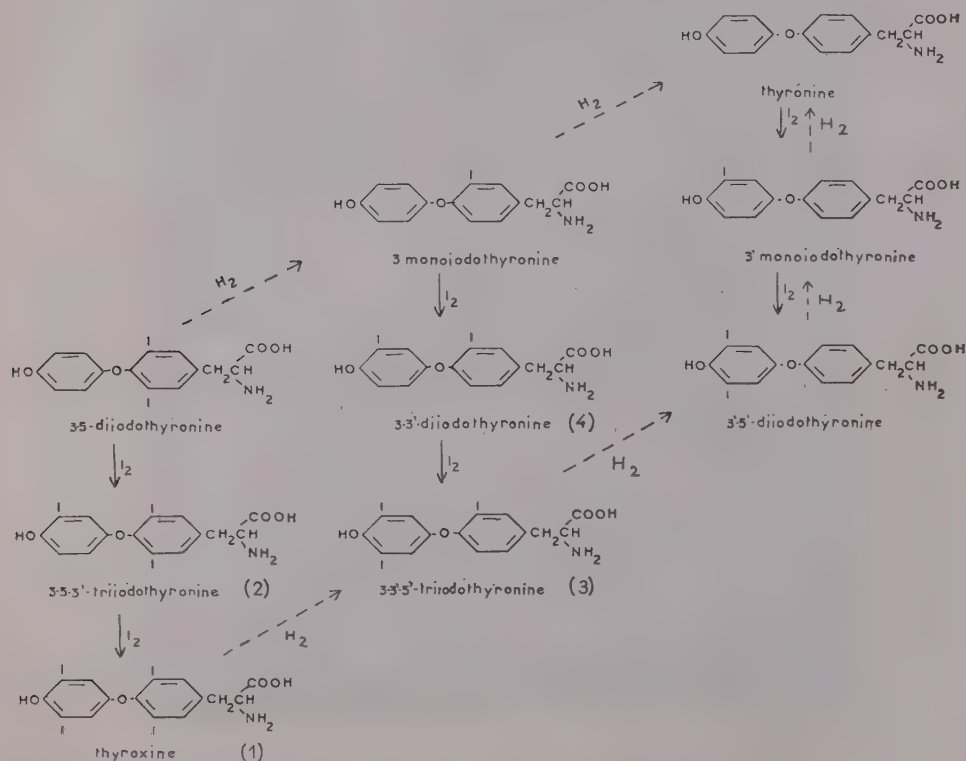
4. L'ioduration directe de la DL-3-monoiodothyronine donne naissance successivement à la DL-3 : 3'-diiodothyronine <sup>(4)</sup>, <sup>(4)</sup> et à la 3 : 3' : 5'-triiodothyronine <sup>(4)</sup>, produit ultime de la réaction.

5. L'ioduration directe de la DL-3 : 5-diiodothyronine conduit successivement à la DL-3 : 5 : 3'-triiodothyronine <sup>(3)</sup> et, dans une dernière étape, à la DL-thyroxine <sup>(2)</sup>. Le schéma suivant rend compte de l'ensemble des faits acquis dans ce domaine.

Ce schéma illustre deux aspects généraux des processus étudiés. D'une part, les réactions d'ioduration et de désioduration comportent toutes des paliers successifs, correspondant à des dérivés 3- ou 3'-monoiodés et 3 : 5- ou 3' : 5'-diiodés sur un même cycle et non la fixation ou



la mise en liberté de l'iode par paires d'atomes dont les positions sur le cycle sont équivalentes (3 : 5 ou 3' : 5'). D'autre part, ces réactions sont l'une et l'autre régies par la beaucoup plus grande affinité pour l'iode des carbones 3' et 5' en ortho du groupement phénolique du cycle B, l'ioduration en 3 : 5 du cycle A ne pouvant être réalisée qu'indirectement. Une conséquence de cet état de choses est que déshalogénéation et halogénéation sont, dans la série étudiée, deux réactions dont le mécanisme est fondamentalement différent.



**Conclusions.** — Les réactions d'ioduration et de désioduration dans la série de la thyronine et des iodothyronines comportent des paliers successifs correspondant à des dérivés monoiodés (3 ou 3') et diiodés (3 : 5 ou 3' : 5') sur un même cycle. Les modalités de ces réactions s'expliquent par le fait que l'affinité pour l'iode des carbones 3' et 5' est beaucoup plus grande que celle des carbones 3 et 5.

(<sup>1</sup>) J. ROCHE, R. MICHEL et W. WOLF, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 597.

(<sup>2</sup>) C. R. HARRINGTON, *Biochem. J.*, 20, 1926, p. 293.

(<sup>3</sup>) La séparation chromatographique des constituants des mélanges réactionnels au

moyen de solvants appropriés, la radioautographie et la mesure de la répartition de la radioactivité entre les taches des chromatogrammes ont permis l'étude des réactions d'halogénéation et de déshalogénéation, selon des modalités que l'on trouvera décrites dans : W. WOLF, *Biochimie des hormones thyroïdiennes, synthèse, identification et activité biologique de quelques iodothyronines*, Thèse Doct., Univ. Paris (Sciences), 1 vol. 154 p. (dactylog.), Paris, 1956.

(<sup>4</sup>) C. L. GEMMILL, J. J. ANDERSON et A. BURGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1956, p. 2434.

(<sup>5</sup>) J. ROCHE, S. LISSITZKY et R. MICHEL, *Biochim. Biophys. Acta*, **11**, 1953, p. 215; J. GROSS et R. PITT-RIVERS, *Biochem. J.*, **53**, 1953, p. 695.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Composition d'un glycoprotéide isolé du lait de Femme*. Note de MM. JEAN MONTREUIL et JAMES HOLLEMAN, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Un glycoprotéide a été isolé du lait de Femme par fractionnement éthanolique et sa composition en glucides et en acides aminés a été déterminée.

L'analyse chromatographique des glucides du lait de Femme met en évidence de nombreux polyosides qui sont essentiellement composés de galactose, glucose, fucose et acétylglucosamine en proportions variées (<sup>1</sup>). Le rôle de ces composés n'a pas été précisé, mais on peut se demander s'ils ne représentent pas des produits intermédiaires du métabolisme des glycoprotéides du lait. Aussi nous a-t-il semblé intéressant de comparer les compositions des polyosides et des glycoprotéides du lait de Femme.

Nous avons dans un premier temps préparé un glycoprotéide non dénaturable par l'alcool selon le mode opératoire ci-dessous :

Deux litres de lait de Femme sont additionnés de 6 vol d'éthanol absolu froid (+ 2° C). Le précipité est repris deux fois par 1 l d'eau. La solution est dialysée puis concentrée à 200 ml. L'électrophorèse sur papier en tampon véronal de pH 8,9 permet de déceler la présence d'un glycoprotéide, de sérualbumine et de  $\beta$ -lactoglobuline; celles-ci sont éliminées par des précipitations répétées à pH 4 par le sulfate d'ammonium à demi-saturation. La solution est enfin précipitée, après dialyse, par 6 vol d'éthanol et le glycoprotéide est lavé plusieurs fois à l'alcool absolu froid, puis à l'éther sulfurique, et desséché dans le vide en présence d'anhydride phosphorique (Rdt : environ 0,50 g par litre de lait de Femme). Ses principales caractéristiques sont les suivantes : Azote, 10 %; Hexoses, 19,56 %; Hexosamines, 10 %; Acides uroniques, recherche négative; Acide sialique, recherche positive.

Nous avons ensuite étudié la copule polyosidique du glycoprotéide. Des hydrolysats sulfuriques sont préalablement passés successivement sur des colonnes d'échangeurs de cations (*Permutite* 50) et d'anions

(*Deacidite* 200) et fractionnés ensuite par chromatographie sur papier dans le système-solvant pyridine/acétate d'éthyle/eau (1 : 2 : 2). Le dosage des oses, galactose et fucose, et des osamines, glucosamine et galactosamine (caractérisées dans la fraction d'élution ammoniacale de la *Permutite* 50, selon la méthode de Gardell et coll.) <sup>(2)</sup> est réalisé à l'aide d'une technique précédemment décrite <sup>(3)</sup>. Les rapports moléculaires sont les suivants : galactose, 6; fucose, 5; hexosamines, 5.

La composition en acides aminés a été déterminée par la méthode de Lévy modifiée <sup>(4)</sup>, <sup>(5)</sup> : les DNP-aminoacides obtenus par action du dinitrofluorobenzène sur des hydrolysats chlorhydriques du glycoprotéide sont séparés par chromatographie bidimensionnelle, puis dosés par spectrophotométrie à 360 m $\mu$  (proline, 385 m $\mu$ ). Le tableau ci-contre résume les résultats.

	Résidus d'aminoacides (%).		Résidus d'aminoacides (%).
Acide aspartique....	12,5 ( $\pm$ 0,10)	Proline.....	6,0 ( $\pm$ 0,30)
Acide glutamique....	11,8 ( $\pm$ 0,20)	Tyrosine.....	4,6 ( $\pm$ 0,50)
Leucine.....	10,7 ( $\pm$ 0,30)	Phénylalanine.....	3,5 ( $\pm$ 0,20)
Alanine.....	8,6 ( $\pm$ 0,10)	Méthionine.....	2,0 ( $\pm$ 0,20)
Sérine.....	7,2 ( $\pm$ 0,08)	Cystine.....	1,07 ( $\pm$ 0,03)
Thréonine.....	7,0 ( $\pm$ 0,10)	Lysine.....	5,5 ( $\pm$ 0,20)
Glycocolle.....	6,8 ( $\pm$ 0,03)	Arginine.....	4,5 ( $\pm$ 0,30)
Valine.....	6,5 ( $\pm$ 0,30)	Histidine.....	2,3 ( $\pm$ 0,20)

Par sa teneur particulièrement élevée en glucides, le glycoprotéide que nous avons isolé du lait de Femme se classe — selon la nomenclature de Stacey — parmi les mucopolyosides. Sa composition se rapproche de celle des polyosides du lait de Femme, en particulier du polyoside 13, qui est constitué de galactose, fucose et acétylglucosamine dans les proportions moléculaires 4 : 5 : 1.

Cette constatation est en faveur de l'hypothèse de rapports métaboliques entre polyosides et mucopolyosides.

<sup>(1)</sup> M. POLONOVSKI et J. MONTREUIL, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2263 et *Bull. Soc. Chim. Biol.*, (en préparation).

<sup>(2)</sup> S. GARDELL, F. HEIJKENSJOLD et A. ROCHNORLUND, *Acta Chem. Scand.*, 4, 1950, p. 970.

<sup>(3)</sup> J. MONTREUIL, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 31, 1949, p. 1639.

<sup>(4)</sup> A. L. LÉVY, *Nature*, 174, 1954, p. 126.

<sup>(5)</sup> G. BISERTE, F. TAYEAU, J. MONTREUIL, J. HOLLEMAN et M. DAUTREVAUX, *Clin. Chim. Acta*, 1, 1956, p. 115.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Les troubles métalliques de la bière. Composition du trouble stanneux* <sup>(1)</sup>. Note de MM. **GEORGES MICHEL** et **PHILIPPE LEBRETON**, transmise par M. Jacques Duclaux.

La composition d'un trouble stanneux de la bière a été étudiée. La fraction protéique, riche en soufre, contient à côté des aminoacides habituels, de l'acide  $\gamma$ -amino butyrique, identifié par chromatographie et par l'étude de son dérivé dinitro-2.4 phényle. La fraction non protéique renferme l'étain, des résines, du glucose et des leucoanthocyanes.

La bière, milieu colloïdal complexe, est souvent sujette à l'apparition de louches, floculats ou précipités. Si les facteurs d'instabilité sont assez bien connus : froid, oxydants, ions métalliques, il n'en est pas de même de la nature des substances participant à la formation des troubles.

Les travaux les plus récents, de L. Ljungdahl et E. Sandegren <sup>(2)</sup>, de W. I. Bengough et G. H. Harris <sup>(3)</sup>, s'ajoutant à des analyses désormais classiques <sup>(4)</sup>, <sup>(5)</sup>, <sup>(6)</sup>, permettent l'hypothèse d'une structure protéino-tannique. La fraction protéique dériverait principalement de la  $\beta$ -globuline de l'orge, ou de l'hordéine, tandis que l'existence de *tannins* peut être prouvée à partir de réactions colorées, des résultats de fusion alcaline, et de la présence de glucose.

Cependant, W. Lhoest, R. Lontie et J. de Clerck <sup>(7)</sup> avancent que le trouble ne contient pas de tannins, mais des pentoses liés à une fraction azotée qui, dépourvue de cystine, ne saurait s'identifier à la  $\beta$ -globuline.

Bien des points restent donc à préciser sur la nature des troubles. Notre étude a porté sur un trouble dû à l'étain : 7 mg/l de  $\text{Sn}^{++}$  <sup>(1)</sup>.

L'analyse élémentaire donne (en %) : C 46,8; H 6,0; N 8,85; S 1,62;  $\text{P} < 0,1$ ; Cendres 4,1.

*a. Fraction minérale.* — L'analyse spectrographique décèle la présence majeure d'étain, dont le dosage est effectué par une microméthode volumétrique adaptée de J. Cheftel et D. Blass <sup>(8)</sup>. La faible teneur, 3,4 %, souligne la sensibilité de la bière aux ions stanneux.

*b. Fraction protéique.* — L'analyse élémentaire indique la présence de 55 % d'une fraction protéique particulièrement riche en soufre : 2,9 %, s'apparentant donc à la  $\beta$ -globuline de l'orge <sup>(9)</sup>, <sup>(10)</sup>.

— Après hydrolyse, 16 aminoacides principaux peuvent être identifiés : acide glutamique, glycoColle, acide aspartique, leucine, alanine, valine, cystine, sérine, proline, lysine, thréonine, histidine, acide  $\gamma$ -aminobutyrique, arginine, hydroxylysine, phénylalanine.



— La nature de la plupart de ces aminoacides est déterminée par chromatographie bidimensionnelle (butanol-acide formique, phénol aqueux).

— Les aminoacides basiques : lysine, histidine, arginine, hydroxylysine, sont identifiés par électrophorèse, sur papier selon H. Harris et F. L. Warren <sup>(41)</sup>.

— Le couple valine-méthionine est séparé par chromatographie unidimensionnelle dans le phénol tamponné à pH 4 <sup>(42)</sup>. La méthionine est pratiquement absente.

— L'acide  $\gamma$ -aminobutyrique, dont l'existence a été soupçonnée dans un trouble au froid <sup>(3)</sup>, a été étudié plus particulièrement.

L'acide au comportement chromatographique identique à celui d'un acide  $\gamma$ -aminobutyrique authentique, a été isolé par chromatographies préparatives <sup>(43)</sup> : l'hydrolysate est déposé en bande continue sur un grand chromatogramme, développé par le butanol formique; la zone de  $R_f$   $0,29 \pm 0,04$  est éluée par l'alcool à 50 %, puis l'éluat, concentré, est rechromatographié dans le phénol. La zone de  $R_f$   $0,71 \pm 0,05$  fournit l'acide sensiblement pur.

Le DNP-dérivé, préparé par la méthode de F. Sanger <sup>(44)</sup>, possède les mêmes propriétés chromatographiques et spectrales ultraviolettes que le DNP-dérivé témoin.

Phénol-alcool isoamylique-eau (1-1-1) :  $R_f$  0,66;

Pyridine-alcool isoamylique-AmOH 1,6 N (3-7-10) :  $R_f$  0,45 <sup>(45)</sup>;

Spectre ultraviolet : maxima à 274 et vers 350 m $\mu$ ; minima à 248 et vers 315 m $\mu$ . Ces caractéristiques n'ont pas encore été décrites dans la littérature.

La présence de l'acide  $\gamma$ -aminobutyrique a été signalée par G. Biserte et R. Scriban <sup>(6)</sup>, <sup>(46)</sup> dans plusieurs polypeptides de l'orge et du moût. La fraction protéique du trouble stanneux serait donc, au moins partiellement, de nature polypeptidique, ce qui va à l'encontre de l'opinion généralement admise en brasserie, selon laquelle il s'agit de pair taille des molécules protéiques et instabilité colloïdale.

c. *Fraction résiduelle.* — 1° La dessiccation prolongée du trouble, sous vide, sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, à 80°, révèle une teneur en eau de 10,7 %, rapidement reprise en atmosphère ambiante.

2° L'hydrolyse sulfurique libre du glucose, des traces de mannose et de pentoses. Une teneur de 5,5 % en glucose est déterminée par dosage colorimétrique à l'anthrone <sup>(47)</sup>.

3° L'extraction par le benzène fournit 5,5 % d'un composé analogue aux résines du houblon.

4° L'action, sur le trouble non desséché, de HCl 2N au bain-marie

bouillant, conduit à des anthocyanes, identifiables au cyanidol et delphinidol <sup>(13)</sup>, <sup>(18)</sup>. Nous prouvons donc ainsi la présence de leucoanthocyanes dans le trouble.

En bon accord, la fusion alcaline à l'échelle microanalytique <sup>(19)</sup> fournit du phloroglucinol, de l'acide protocatéchique et de l'acide gallique, identifiés par chromatographie sur papier <sup>(20)</sup>.

Le leucocyanidol est le plus abondant; le dosage colorimétrique des leucoanthocyanes totaux donne une teneur de 8 %. Un témoin de leucocyanidol, traité dans les mêmes conditions, fournit la gamme étalon <sup>(21)</sup>.

On sait que les leucoanthocyanes possèdent le comportement et la plus grande part des propriétés des tannins catéchiques <sup>(22)</sup>. La spécificité d'adsorption du leucocyanidol pour la fraction globulinique sérique <sup>(23)</sup> mérite également d'être rappelée. Récemment enfin, la présence d'*anthocyanes* a été signalée dans un *trouble au froid artificiel* de la bière <sup>(24)</sup>.

<sup>(1)</sup> G. MICHEL, B. GAGNAIRE et P. LEBRETON, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 38, 1956, p. 931.

<sup>(2)</sup> *Proc. E. B. C.*, 1955, p. 98.

<sup>(3)</sup> *J. Inst. Brew.*, 61, 1955, p. 134.

<sup>(4)</sup> E. SANDEGREN, *Proc. E. B. C.*, 1947, p. 28; J. M. ST JOHNSTON, *J. Inst. Brew.*, 54, 1948, p. 305.

<sup>(5)</sup> B. D. HARTONG, *Proc. E. B. C.*, 1949, p. 56 et 250.

<sup>(6)</sup> *Proc. E. B. C.*, 1953, p. 48.

<sup>(7)</sup> *Bull. Assoc. Anc. Étud. Brass. Louvain*, 49, 1953, p. 121.

<sup>(8)</sup> *Ann. Falsif. Fraud.*, 1934, p. 528.

<sup>(9)</sup> S. SAVERBORN, G. E. DANIELSSON et THE SVEDBERG, *Svensk. Kem. Tidskr.*, 56, 1944, p. 75.

<sup>(10)</sup> R. JENSEN, *Acta Chem. Scand.*, 6, 1952, p. 771.

<sup>(11)</sup> *Biochem. J.*, 57, 1954, p. 4.

<sup>(12)</sup> E. F. MC FARREN, *Anal. Chem.*, 23, 1951, p. 168.

<sup>(13)</sup> L. CRONENBERGER, *Thèse Doct.*, Lyon, 1956.

<sup>(14)</sup> *Biochem. J.*, 39, 1945, p. 507.

<sup>(15)</sup> G. BISERTE et R. OSTEUX, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 50.

<sup>(16)</sup> *Proc. E. B. C.*, 1951, p. 195.

<sup>(17)</sup> R. JOHANSON, *Anal. Chem.*, 26, 1954, p. 1331.

<sup>(18)</sup> E. C. BATE-SMITH, *Biochem. J.*, 58, 1954, p. 122.

<sup>(19)</sup> A. MAURICE et C. MENTZER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 36, 1954, p. 369.

<sup>(20)</sup> E. C. BATE-SMITH, *Biochem. Soc. Symp.*, n° 3, 1950, p. 62.

<sup>(21)</sup> MM. J. MASQUELIER (Bordeaux) et L. CRONENBERGER (Lyon) nous ont donné le leucocyanidol et le cyanidol.

<sup>(22)</sup> E. C. BATE-SMITH et J. SWAIN, *Chem. Ind.*, 1953, p. 377.

<sup>(23)</sup> F. TAYEAU et J. MASQUELIER, *Coll. Hétérog. Oxyg.*, Lyon, septembre 1955.

<sup>(24)</sup> W. D. MC FARLANE, E. WYE et H. L. GRANT, *Proc. E. B. C.*, 1955, p. 298.

PARASITOLOGIE. — *Castration parasitaire de Pandora albida (Roding)*, (*P. inæquivalvis L.*), *Mollusque Pélécyopode Eulamellibranche*, par *Cercaria melanocystea n. sp.*, *cercaire à grande queue vésiculeuse*. Note de M<sup>lle</sup> **LUCIE ARVY** et M. **JEAN-M. GAILLARD**, présentée par M. Robert Courrier.

La gonade de *Pandora albida* (Roding) peut être parasitée par une cercaire caudée que nous proposons de dénommer *C. melanocystea*, en raison de la coloration de la plus grande partie de sa queue et de son kyste; lorsque le parasitisme est intense la gonade est entièrement détruite.

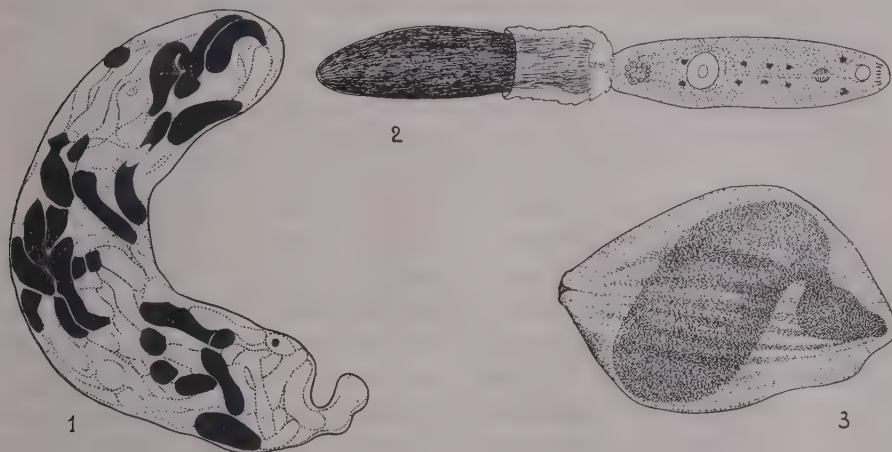
Les *Pandora albida* (Roding) sont assez fréquentes dans la baie du Prieuré, à Dinard (Ille-et-Vilaine); on les trouve, en particulier, entre le niveau moyen des basses mers et le niveau des basses mers de morte-eau, sur des fonds vaseux, ou sablo-vaseux, nus ou recouverts de zostères. Nous avons pu en recueillir 268; sur ce nombre 20 hébergeaient de nombreux sporocystes transparents, de tailles inégales, porteurs de cercaires pourvues d'une poche caudale noire.

Les *sporocystes* apparaissent, à travers le manteau, dès la résection de la valve plane du Mollusque, à la place habituelle de la gonade ♂, à la surface de la glande digestive à laquelle ils donnent un aspect moucheté; ils sont en forme de sac, avec un fond arrondi et une extrémité allongée en col, terminé par un orifice; leur paroi est lisse et peut se plisser finement. Le caractère le plus marquant des sporocystes est leur aspect bicolore, dû à ce que les cercaires qu'ils contiennent sont constituées de deux parties très différentes l'une de l'autre; en effet, au corps de la cercaire, blanchâtre et foliacé, est appendue une longue poche noire ovoïde. La taille des sporocystes varie entre 300 et 1600  $\mu$  de long et 90 à 240  $\mu$  de large, elle est donc très variable et leur richesse en cercaires est proportionnée à leur taille: certains sporocystes contiennent cinq cercaires et d'autres en contiennent 60, il semble que la paroi du sporocyste se rétracte sur ses cercaires à mesure qu'il se vide; cette paroi est fortement Hotchkiss-positive (*fig. 1*).

La cercaire proprement dite mesure de 100 à 240  $\mu$  de long et 40 à 80  $\mu$  de large, suivant qu'elle est contractée ou en extension. Elle est uniformément spinulée (*fig. 2*); sur coupes les épines apparaissent longues et fines; elles sont fortement fuchsinophiles et elles sont implantées dans un tégument riche en glucides Hotchkiss-positifs.

La cercaire est pourvue de deux ventouses, de diamètre sensiblement égal et voisin de 30  $\mu$ ; la ventouse antérieure est nettement ventrale, elle est surmontée par un prolongement dorsal qui porte de nombreux orifices mais est dépourvu de stylet. L'acétabulum est situé en arrière de la moitié

du corps de la cercaire. Il existe un pharynx d'environ  $18\ \mu$  de long situé immédiatement en arrière du cerveau. L'œsophage est relativement long; il se bifurque près de l'acétabulum en deux cœcums qui se terminent à la hauteur de la vessie. Cette dernière est globuleuse et apparaît *in vivo* comme un amas de grosses cellules; sur coupe elle a la forme d'une couronne, formée de grosses cellules dont le cytoplasme est plein de granules fuchsi-nophiles. Il existe deux paquets paramédians de glandes salivaires qui s'étendent jusqu'à la hauteur de l'acétabulum. Les colorations vitales



par le bleu de crésyle, ou par le bleu de toluidine, font apparaître 10 taches métachromatiques, dendritiformes, ventrales et paramédianes; 2 sont proches de la ventouse buccale, 6 sont en avant de l'acétabulum et 2 sont en arrière de lui et en avant de la vessie. De fins canalicules excréteurs relient ces formations, qui apparaissent comme des glandes unicellulaires, soit à la lèvre dorsale de la ventouse buccale (pour les 3 paires antérieures), soit à la partie postérieure de la cercaire, de part et d'autre du filament caudal et en avant de la poche caudale pour les 2 paires postérieures).

La poche caudale pigmentée mesure de  $80$  à  $180\ \mu$  de long et  $26$  à  $52\ \mu$  de large, suivant son degré de distension. On peut lui distinguer deux parties, une proximale, transparente, et une distale mélanisée. La partie proximale se rabat en cloche sur la partie distale, qui coulisse à son intérieur. La partie proximale est finement spinulée; sur coupes elle apparaît hyaline et fortement Hotchkiss-positive. La partie distale est d'aspect crêpé, sa paroi est épaisse, riche en mélanine et faiblement Hotchkiss-positive. Vue sur coupes perpendiculaires à son grand axe la poche caudale apparaît avec un contour circulaire. Chez les cercaires encore éloignées



du terme de leur évolution, la poche est occupée par de grandes cellules qui élaborent une sorte de gelée Hotchkiss-négative; plus tard cette gelée disparaît et il ne reste plus dans l'axe de la poche qu'un filament caudal, axial, qui relie la région post-vésicale de la cercaire au fond de la poche. L'invagination de la partie distale, pigmentée, de la queue dans la partie proximale est conditionnée par l'état de contraction ou de distension de ce filament caudal, qui apparaît tantôt comme un étroit ruban, tantôt comme une bande assez large et extrêmement mince; sur coupe ce filament est riche en glucides Hotchkiss-positifs.

Au terme de l'évolution de la cercaire la poche caudale est l'équivalent d'un cyste : la cercaire a la possibilité de pénétrer entièrement dans ce cyste et elle l'occupe en totalité; le parasite enkysté affecte la forme d'un citron de 200  $\mu$  de long et de 125  $\mu$  de large, en moyenne; sa paroi a de 12 à 15  $\mu$  d'épaisseur. Mis au contact d'eau distillée le kyste se gonfle et laisse apercevoir les détails de sa structure (fig. 3).

La poche caudale n'a pas un intérêt vital pour la cercaire, au moins dans l'immédiat; en effet, par pression, ou par étirement, on peut séparer la cercaire de sa poche caudale sans dommage apparent.

*Discussion.* — Les cinq paires de taches métachromatiques para-médianes représentent très certainement les glandes unicellulaires mucoïdes décrites récemment par Kruidener <sup>(3)</sup>, chez certaines cercaires opisthorchides. Cet auteur admet, avec vraisemblance, que la substance mucoïde sécrétée par ces glandes forme à la cercaire un revêtement protecteur contre les sucs digestifs de l'hôte définitif du Trématode.

Le classement de cette cercaire parasite de *Pandora* s'avère difficile. En effet, *C. melanocystea* ne rentre pas dans le groupe des cercaires cystophores tel que l'a défini Sinitzin <sup>(6)</sup>, car elle est dépourvue d'appendices. Elle ne rentre pas davantage dans le groupe élargi des cercaires cystophores de Cort et Nichols <sup>(4)</sup>, car elle est dépourvue de stylet de pénétration. Elle ne peut, non plus, être classée dans le groupe des cysticerques de Faust <sup>(2)</sup>, car sa queue n'est pas bifurquée, sa vessie n'est pas en Y et elle est dépourvue de rudiment sexuel : cirre ou gonade. Elle ne peut enfin être classée dans le groupe des cercaires macrocerques gorgodérinées de Luhe <sup>(4)</sup> ou des cystocerques de Sewell <sup>(5)</sup>, car elle manque de stylet de pénétration et l'encystement n'est pas limité à la région antérieure de la cercaire.

*Conclusion.* — *Pandora albida* (Roding) peut être parasitée par une cercaire caudée que nous proposons de dénommer *Cercaria melanocystea*, en raison de la coloration noire de la plus grande partie de sa queue et de son kyste. Cette cercaire semble occuper une place à part parmi les cercaires à cystes. Lorsque le parasitisme est intense, la gonade est entièrement détruite, toute la loge génitale hermaphrodite est remplacée par des sporocystes.

(<sup>1</sup>) *J. Parasit.*, 7, 1920, p. 8-15.

(<sup>2</sup>) *J. Parasit.*, 4, 1918, p. 148-153.

(<sup>3</sup>) *J. Parasit.*, 39, 1953, p. 385-391.

(<sup>4</sup>) *Parasitische Plattwürmer*, Süsswasserfauna Deut., 17, 1909.

(<sup>5</sup>) *Cercariæ Indicæ. Suppl. J. Indian. Med. Res.*, 10, 1922, p. 1-372.

(<sup>6</sup>) *C. R. Acad. Sc. Saint-Petersbourg.*, 30, 1911, p. 1-127.

SÉROLOGIE. — *Étude humorale de la trypanosomiase expérimentale du Rat.*

Note (\*) de M<sup>mes</sup> **HUGUETTE FROMENTIN**, **MARGUERITE SANDOR** et MM. **GEORGES SANDOR** et **JEAN LEVADITI**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

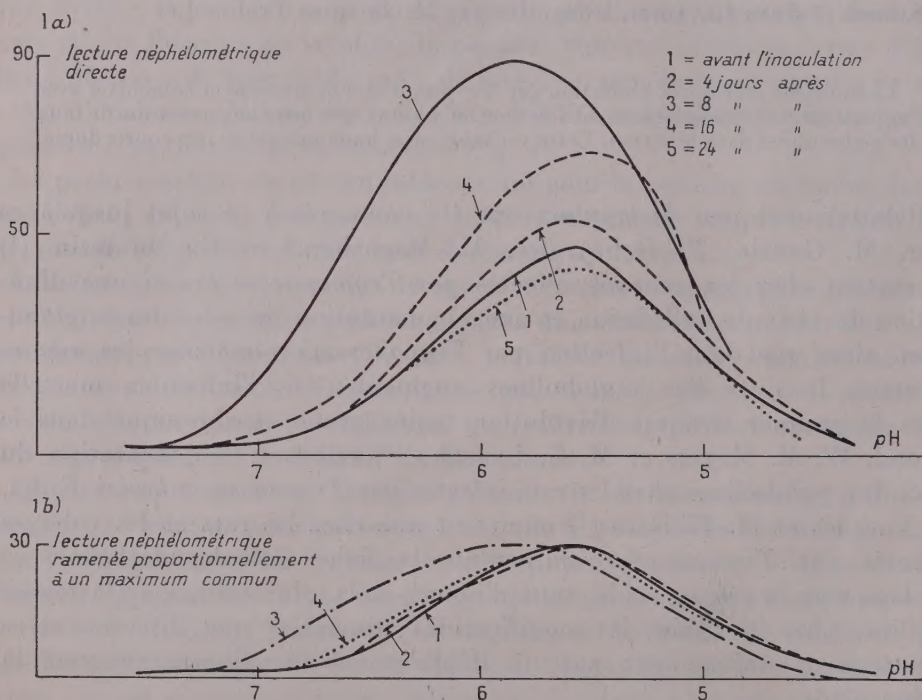
Le huitième jour après l'infection par *Trypanosoma gambiense* et coïncidant avec l'apparition de trypanolysines dans le sang, il y a une très forte augmentation du taux des  $\gamma$ -globulines dans le sérum. Cette véritable crise humorale est de très courte durée.

Relativement peu de travaux ont été consacrés à ce sujet jusqu'à ce jour. M. Ganzin, P. Rebeyrotte, M. Machebœuf et G. Montezin (<sup>1</sup>) constatent chez les cobayes infectés par *Trypanosoma brucei* une diminution du taux de l'albumine et une augmentation de celui des  $\alpha_2$ -globulines, alors que dans l'infection par *Trypanosoma gambiense* des mêmes animaux le taux des  $\gamma$ -globulines augmente. Or, l'infection, mortelle dans le premier cas, est d'évolution moins grave et chronique dans le second. W. M. Meyers et M. G. Lysenko (<sup>2</sup>) relèvent l'augmentation du taux des  $\gamma$ -globulines chez les rats infectés par *Trypanosoma lewisi*. Enfin, R. Vargues et M. Filliâtre (<sup>3</sup>) montrent que chez les rats et les cobayes infectés par *Trypanosoma equiperdum* la fiche réticuloendothéliale se déplace vers la région acide, tout d'abord, puis, plus tard, vers la région alcaline. Chez les lapins les modifications humorales sont discrètes et se caractérisent uniquement par un déplacement du diagramme vers la région acide.

Nos recherches portent sur des rats infectés par la voie péritonéale avec 1 à  $4.10^6$  *Trypanosoma gambiense* de souche « M'Bala Victor ». L'évolution de l'infection expérimentale, décrite par l'un de nous (<sup>4</sup>), se caractérise par une parasitémie forte, mais d'une durée de 4 à 5 jours seulement, n'entraînant pas la mort de l'animal. Après la disparition des parasites, la splénomégalie est accusée (<sup>4</sup>). Présentement nous avons recherché, aux divers stades de l'évolution de l'état morbide, parallèlement la présence d'anticorps, les modifications anatomopathologiques et humorales; ces dernières soit par la fiche réticuloendothéliale, soit par l'électrophorèse libre. Les agglutinines, démontrées selon la technique de S. Inoki (<sup>5</sup>) apparaissent, parfois, dès le 4<sup>e</sup> jour de l'infection, puis



leur taux atteint un maximum vers le 7<sup>e</sup> ou 8<sup>e</sup> jour. Les trypanolysines, mises en évidence selon A. Laveran et F. Mesnil <sup>(6)</sup> n'apparaissent qu'après la stérilisation des humeurs, vers le 7<sup>e</sup> ou 8<sup>e</sup> jour de l'infection. Quoiqu'à un taux relativement diminué à partir du 20<sup>e</sup> jour, les deux anticorps persistent longtemps après dans le sang. L'examen anatomopathologique décèle une réaction modérée des systèmes réticuloendothéliaux hépatique et splénique du 4<sup>e</sup> au 16<sup>e</sup> jour de l'infection. Les parasites visibles dans les vaisseaux jusqu'aux 4<sup>e</sup> et 5<sup>e</sup> jours ne sont décelables à aucun moment dans les organes internes.



Modifications de la fiche réticulo-endothéliale lors de la trypanosomiasse expérimentale des rats.

Chaque courbe est tracée sur un mélange de sérums de quatre rats au moins.

Les modifications de la fiche réticuloendothéliale se déroulent dans un ordre chronologique remarquablement défini. Le 4<sup>e</sup> jour de l'infection la fiche est pratiquement normale, parfois cependant, elle peut être très faiblement déplacée vers la région acide (*fig. 1 b*), puis, brusquement, le 8<sup>e</sup> jour le taux des euglobulines double, en général, en même temps que la fiche réticuloendothéliale réduite proportionnellement à la hauteur du standard, accuse une translation plus ou moins importante vers la région alcaline (*fig. 1 a, 1 b*). Presque toujours, très rapidement, la fiche

redevient normale et le 16<sup>e</sup> jour de l'infection ses modifications sont à peine perceptibles.

L'électrophorèse libre, pratiquée sur les sérums d'une seule série de rats seulement, confirme intégralement les résultats obtenus par la fiche réticuloendothéliale. Le 4<sup>e</sup> jour de l'infection on observe une légère augmentation du rapport :  $\alpha$ -globulines/globulines totales, alors que celui de l'albumine sur les globulines reste encore relativement normal. Le 8<sup>e</sup> jour le rapport  $\gamma$ -globulines/globulines totales, est considérablement augmenté, surtout aux dépens de celui des  $\beta$ -globulines sur les globulines totales et, simultanément, le rapport albumine/globulines s'effondre. Le 20<sup>e</sup> jour, enfin, tout rentre en ordre, peut-être même le taux des  $\gamma$ -globulines subit-il une diminution (*voir* tableau).

*Composition électrophorétique des sérums de rats atteints de trypanosomiase expérimentale.*

	$\frac{\gamma\text{-globuline}}{\text{globulines}}$	$\frac{\beta\text{-globuline}}{\text{globulines}}$	$\frac{\alpha\text{-globuline}}{\text{globulines}}$	$\frac{\text{albumine}}{\text{globulines}}$
Rats normaux.....	0,28	0,47	0,24	0,89
Rats infectés :				
4 <sup>e</sup> jour.....	0,22	0,47	0,31	0,75
8 <sup>e</sup> » .....	0,38	0,35	0,26	0,59
20 <sup>e</sup> » .....	0,14	0,52	0,34	1,06

Le fait dominant est une décharge brusque de  $\gamma$ -globulines entre le 4<sup>e</sup> et le 8<sup>e</sup> jour après l'infection, la normalisation des humeurs tendant à être tout aussi brutale. Lors de la maladie sérique expérimentale du Lapin un processus comparable avait été observé par nous <sup>(7)</sup>, il semble donc découler de quelque règle de physiopathologie générale.

Nous avons pu établir, alors, un parallèle entre la mobilisation monocytaire et la décharge des  $\gamma$ -globulines. Mais dans le cas présent, une telle corrélation ne semble pas exister. Pourtant, nous pouvons admettre que même ici la sécrétion des  $\gamma$ -globulines exprime un état d'hyperactivité du système réticuloendothélial. En effet, elle fait suite à la stérilisation des humeurs, donc à la destruction des parasites. Certes, nous n'avons pas observé d'images de phagocytose, donc nous ne pouvons pas affirmer que cette destruction en soit la conséquence. Pourtant même si la lyse fut intra-humorale, il faut admettre que les éléments antigéniques libérés ont été captés par les macrophages du réticuloendothélium réalisant un stimulus adéquat sur ces cellules.

Chaque point est établi sur un mélange de sérums de quatre rats au moins. Durée d'électrophorèse : environ 3 h. Tampon véronal-véronal sodé de force ionique égale à 0,1 et de pH 8,6. Les surfaces sont évaluées par la



méthode des gaussiennes symétriques. Nous avons admis que toute fraction dont la mobilité électrophorétique est inférieure à  $-2.10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/V.s est une  $\gamma$ -globuline, que la mobilité électrophorétique des  $\beta$ -globulines est située entre  $-2$  et  $-4.10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/V.s et celle des  $\alpha$ -globulines est plus élevée que  $-4.10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/V.s.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> octobre 1956.

(<sup>1</sup>) *Bull. Soc. Path. Exot.*, 43, 1952, p. 518.

(<sup>2</sup>) *Experimental Parasitology*, 5, 1956, p. 1.

(<sup>3</sup>) *Soc. Path. Exot.*, séance de juillet 1956 (sous presse).

(<sup>4</sup>) H. FROMENTIN, *Bull. Soc. Path. Exot.*, 48, 1955, p. 651; 49, 1956, p. 272.

(<sup>5</sup>) *Med. Journal Osaka Univ.*, 3, 1952, p. 81.

(<sup>6</sup>) *Trypanosomes et trypanosomiasés*, Masson, Paris, 1912.

(<sup>7</sup>) M. GLEYE, G. SANDOR, et J. LEVADITI, *Ann. Institut Pasteur*, 89, 1955, p. 299.

La séance est levée à 15 h 30 m.

R. C.

